



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 689

DATA: 07/10/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Comito

MATERIA: Chimica

Prof. Fina

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

LAVOISIER: un atomo nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma.

PROUST (legge delle proporzioni definite): un composto è caratterizzato dall'essere rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti.

esem. 100 g di ossido di rame CuO \rightarrow 79,8 g di Cu + 20,2 g di O

questo rapporto sarà sempre lo stesso qualunque sia il modo di preparazione o la provenienza del composto.

DALTON (teoria atomica): si basa su alcuni postulati:

1. La materia è formata da particelle piccolissime e indivisibili chiamate ATOMI.

2. Gli atomi di uno stesso elemento sono uguali tra loro.

3. Gli atomi di elementi diversi hanno masse differenti.

4. le reazioni chimiche consistono nella separazione e nella ricombinazione di atomi, ma nessun atomo di nessun elemento si trasforma nell'atomo di un altro elemento.

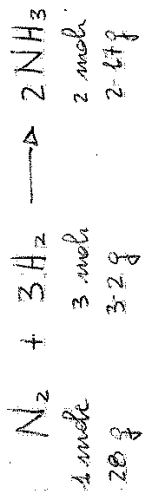
5. Gli atomi si combinano tra loro secondo rapporti definiti e costanti, espressi da numeri.

Secondo Dalton se prendiamo una massa di Cu e di S e la facciamo reagire al n° di atomi non comburi e quindi la massa degli atomi del prodotto (CuS) è uguale alla somma degli atomi dei reagenti.

LEGGE di GAY-LUSSAC in condizone di P e T cost.

1.V di H + 1.V di Cl = 2.V di HCl

La massa della mole viene anche chiamata massa molare (M) e viene espressa in $g \cdot mol^{-1}$.



$$n(\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

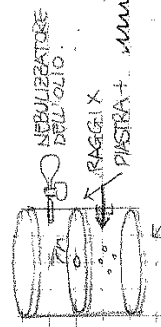
$$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{m(\text{g})}{n(\text{mol})}$$

SCOPERTA DELL'ELETTRONE, DEL PROTONE E NEUTRONE.

Essi furono gli atomi e sono stati scoperti e studiati tramite esperienze con tube di vetro riempite di gas rarefatti ad 10^{-6} mmHg. L'interno dei quali veniva fatta avvenire una scarica elettrica tra due elettrodi formando una "scarica catodica". Tale scarica era formata da elettroni.

THOMSON dimostrò che gli elet. erano cariche negativamente; a "contatto" con un campo elettrico (adattarsi). MILLIKAN → le gocce che cedevano tramite il forellino

acquistavano una carica negativa se l'aria tra le 2 piastre era ionizzata tra piastre + e - (raggi X). Poiché gli elet. espulsi venivano catturati dalle piastre - Essi assumono una carica e → n di el. acquistati.



Applicando una differenza di potenziale tra le 2 piastre, veniva creato un campo elettrico; in queste condizioni la goc. cessa di muoversi e dal valore del campo elet. necessario per arrestare la caduta era possibile determinare il valore della sua carica → massa dell'el. = $9 \cdot 10^{-31}$ Kg. Poiché gli atomi dovevano essere neutri, dovevano contenere particelle + → si arrivò alla determinazione del PROTON $m_{\text{elet}} + m_{\text{protone}} \approx m_{\text{atomo}}$

→ la differenza era dovuta alla presenza dei NEUTRONI

MODELLI ATOMICI

Thomson propose un modello secondo il quale l'atomo era costituito da una sfera (+) e gli elet. distribuiti al suo interno come granelli. (modello "pancake").

RUTHERFORD introdusse particelle α (+) su una lamina d'oro, e notò che alcune di esse cambiavano direzione, altre rimbalzavano. → atomo composto da un "nucleo" (+) e da elet. posti esternamente in modo da bilanciare la carica +.

Il N° ATOMICO indica il n° di protoni nel nucleo (Z). Il N° di MASSA indica il n° di protoni + neutroni (A) → nucleoni → $A - Z = n°$ di neutroni.

Gli ISOTOPI sono atomi con stesso n° atomico ma

(11) Il momento angolare dell'elet. è quantizzato, cioè può assumere solo un n° definito di elet.

Le orbite permesse, di massa m e di velocità v, sono solo quelle il cui raggio r è tale che il momento angolare dell'el. m·v·r è multiplo di h/2π:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

dove n = 1, 2, 3, ..., ∞
n è il NUMERO QUANTICO PRINCIPALE

Per n = 1 si ha il valore minimo di energia che corrisponde allo STATO FONDAMENTALE. Per n > 1 si hanno gli STATI ECCITATI

~ ~ ~ ~

Il contrasto esistente tra il modello ondulatorio e quello particellare della luce portò alla necessità di una nuova meccanica in grado di eliminare il contrasto onda-particella.

L.V. de BROGLIE postulò che come le radiazioni elettromagnetiche hanno una duplice natura, ondulatoria e corpuscolare, così anche le particelle materiali, come l'elet., hanno una natura ondulatoria a cui si può associare una lunghezza d'onda λ.

HEISENBERG "principio di indeterminazione" implica che non si può conoscere contemporaneamente posizione e velocità di una particella.

MECCANICA QUANTISTICA l'elet viene considerato

come un'onda: con $\lambda = h/(m \cdot v)$

L'equazione di Schrödinger descrive il comportamento dell'elet, considerato come un'onda. Tale eq. si risolve con le funzioni d'onda ψ che descrivono gli stati possibili dell'elet. Infatti ψ² (x, y, z) rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elet nelle spaziali di coordinate x, y, z.

Le funzioni d'onda dipendono da 3 n° interi n, l, m detti n° quantici.

n° q. PRINCIPALE n = 1, 2, 3, ..., ∞

n° q. SECONDARIO l = 0, 1, 2, 3, ..., n-1

n° q. MAGNETICO m = +l, +(l-1), ..., 0, ..., -(l-1), -(l-1)

Ogni combinazione di 3 n° caratterizza uno stato quantico (orbitale), a cui è associata un'energia E. Lo stato fondamentale dell'idrogeno è n=1, l=0, m=0 → 1s

STATI DEGENERI: stati con la stessa energia ma diversi:

es. 2s = 2p

3s = 3p = 3d

n è in relazione con le dimensioni e l'energia dell'orbitale

l " " " " forma e la degenerazione " "

m " " " " direzionalità dell'orbitale

m_s → SPIN = ± 1/2 e indica le due possibili rotazioni dell'el.

Un orbitale si possono avere al massimo 2 elet con spin

opposti. → PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

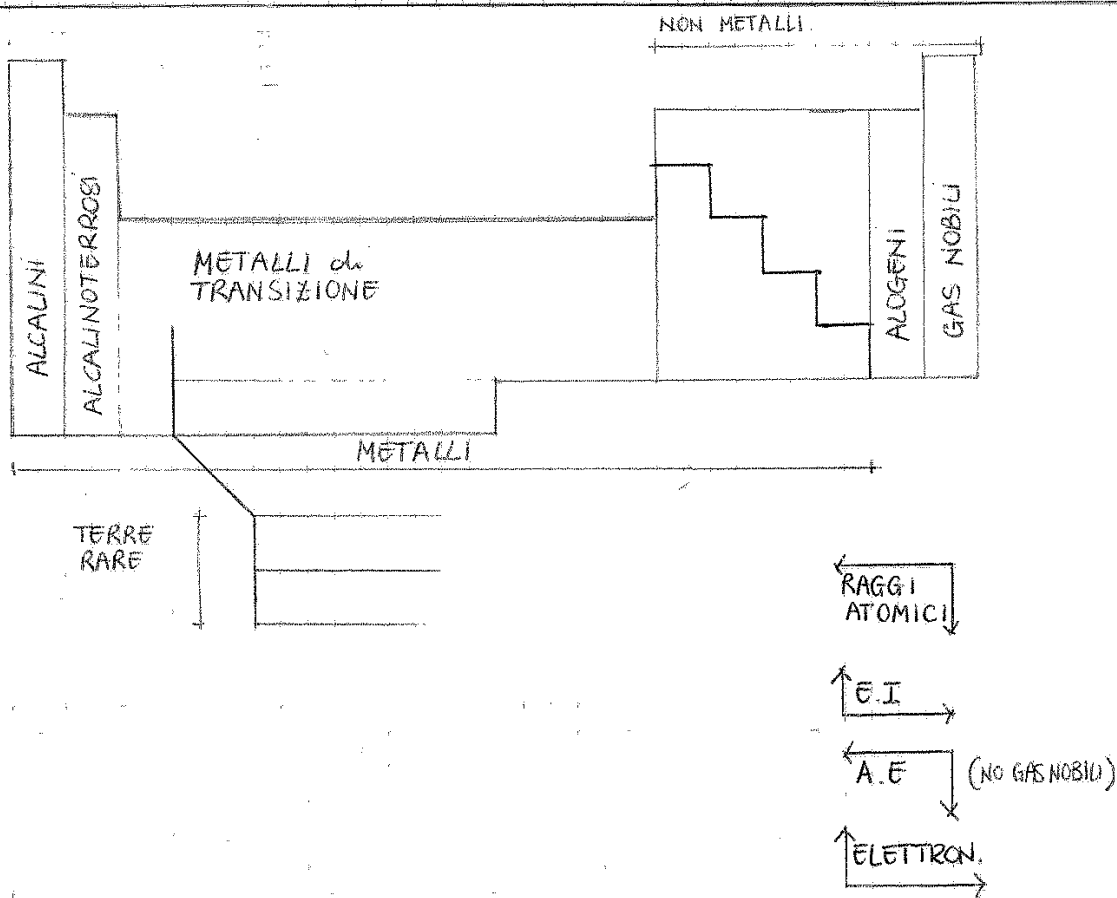
LEGAME CHIMICO quando due atomi sono a grandissima distanza tra loro, l'energia potenziale del sistema E è pari a zero. Se essi si avvicinano si possono avere due possibilità: (a) Prevale le forze repulsive tra le due particelle, e E aumenta. (b) Se si ha un'interazione attrattiva tra gli elet., l' E diminuisce finché la distanza diventa così piccola che prevalgono le forze repulsive tra le particelle elettriche con un aumento di E .

La distanza r , a cui le forze attrattive e repulsive si bilanciano, e l'energia è minima, è detta **DISTANZA DI LEGAME**.
 Ma vari tipi di legame sono coinvolti gli elettroni periferici della anche **ELETTRONI DI VALENZA**.

• LEGAME IONICO

È un legame di natura elettrostatica e si forma quando si combinano tra di loro due elementi aventi, rispettivamente, una bassa energia di ionizzazione (quindi un elem. metallico fortemente elettropositivo) e un'alta affinità elettronica (cioè un elem non metallico).

Da essi non si sono molecole ben definite, ma un π° molto grande di nomi di segno contrario presenti in un determinato rapporto e le cui interazioni si estendono a tutto il cristallo.



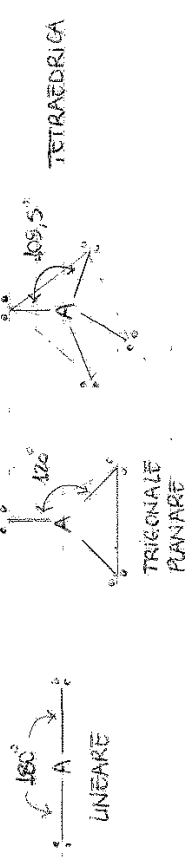
su A e la molecola è detta **POLARE** (resta comunque neutra).
Elettronegatività: misura della capacità di un atomo di attrarre elet. quando prende parte ad un legame ha "scelta di Pauling" in base su misure dell'entropia di legame è non fu misurati di minima.

percentuale di ionicità (I) = $100 \cdot \left(1 - e^{-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}} \right)$
 x_A = elettronegatività dell'atomo A
 x_B = " " B

$|x_A - x_B|$ → > 1,9 legame IONICO
 < 1,9 legame COVALENTE.

⇒ elementi con elettr. molto diversa formano legami di tipo ionico con elettr. molto vicina, mentre legami covalenti.

TEORIA VSEPR: l'ipotesi è che la disposizione geometrica dei legami attorno a un atomo dipende dal n° totale di coppie elettroniche, da legame e solitario, che lo circondano; tali coppie si dispongono nello spazio sui modi da minimizzare la loro repulsione. Se l'atomo centrale A presenta 2, 3, 4, 5, 6 coppie elet., le disposizioni saranno:



orbitali di valenza d e presentarsi in stati eccitati con un n° di elet. disaccoppiate maggiore di quanto preveda il loro stato fondamentale o possono associarsi con più di 8 elet. ("espansione della sfera di valenza").
 Viene troncata anche da molecole con n° di valenza disponibili.

- strutture di risonanza (es. OZONO → O₃)



Tali formule, che pur coinvolgendo la stessa disposizione degli atomi presentano una diversa distribuzione degli elet. di corso di risonanza. ha piccola carica che nessuna delle possibili strutture è pienamente rappresentativa ma che tutte contribuiscono alla struttura reale. Essa sarà dunque data dall'insieme di tutte le formule di risonanza.

- legame covalente polare quando nella molecola AB gli atomi A e B hanno una diversa tendenza ad attrarre gli elettroni di legame, vale a dire hanno una diversa **ELETTRONEGATIVITÀ**, si ha uno spostamento del doppietto elettronico verso l'atomo più elettoneg. (supponiamo B) e il legame viene detto **covalente polare**. In tal modo si determina un eccesso di carica negativa (-e) su B e un eccesso di carica positiva (+e)

sono molto, gli orbitali molecolari diventano così numerosi da perdere il loro carattere discontinuo e formare diverse bande di energia continua.

CONDUTTORI, ISOLANTI e SEMICONDUCTORI, SUPERCONDUTTORI.

(i) I conduttori hanno una banda di valenza non completamente occupata, ottenendo così una **BANDA di CONDUZIONE**; in questo modo gli elet. possono accedere ai livelli di energia superiori dopo essere stati eccitati per via elettronica.

(ii) Negli isolanti la banda di valenza è piena e quella di conduzione è vuota e la zona proibita rappresenta un divario energetico troppo elevato (es. **DIAMANTE**).

(iii) - **SEMICONDUCTORI INTRINSECI**: la struttura è normale e quella degli isolanti ma la fascia proibita è più stretta ed è quindi più facile promuovere elet. dalla banda di valenza a quella di conduzione. Essi conducono bene solo ad alte temperature (es. **SILICIO**).

- **SEMICONDUCTORI ESTRINSECI**: la capacità di condurre a temperatura ambiente aumenta con il **DOPPIAGGIO**.

(iii) **FENOMENO** per cui si ha resistenza nulla al passaggio della corrente al di sotto di una certa T° critica T_c .

LEGAMI DEBOLI: Sono legami che non implicano scambi di elettroni ma solo attrazioni elettrostatiche tra dipoli elettrici. (sistemi di cariche uguali ci sono).

opposto mantenute a distanza costante). In a legami deboli (o secondari) ci sono le forze di Van der Waals le forze di dispersione di London e il legame a idrogeno.

LEGAME IDROGENO

Rappresenta un'interazione debole che si verifica quando un atomo di idrogeno si interpone tra due atomi fortemente elettronegativi e generalmente piccoli come F, O, N. L'H, molto piccolo, grazie alla sua alta densità di carica interagisce, elettrostaticamente, in modo attrattivo con l'atomo elettronegativo Y, permettendo così il massimo avvicinamento di X e Y. X-H---Y

Il legame idrogeno è anche causa del fatto che l'acqua ha una densità maggiore allo stato solido rispetto allo stato liquido. (ghiaccio galleggia in acqua)

NUMERO di OSSIDAZIONE (n.o) è la carica elettrica che un atomo avrebbe se si assegnassero gli elettroni di ogni suo legame all'atomo di volta in volta più elettronegativo.

Infatti un atomo legandosi con altri atomi, modifica la propria struttura elettronica o per acquisto o perdita di uno o più elet, o per messa in comune di coppie elettroniche.

Ossiacidi e acidi ossigenati composti formati da idrogeno, uno, non metallo (x) e ossigeno: $H_x X_b O_c$.

H_2CO_3 acido triossocarbonico
 $H_2C_2O_7$ acido eptaossodiuossimico

Tioacidi e per(osso)acidi i tioacidi sono composti in cui uno o più atomi di ossigeno sono sostituiti da uno o più atomi di zolfo con $n.o. = -2$.

$H_2S_2O_3$ acido tiosolfonico
 H_2CS_2O acido monossodiosolfocarbonico \rightarrow acido ditiosulfonico
 H_3AsS_4 acido tetraarsenico \rightarrow acido tetraarsenico

Nei per(osso)acidi, uno o più ossigeni sono sostituiti dal gruppo perossido $-O-O-$.

$H_2S_2O_5$ acido pentaossosolfonico \rightarrow acido perossomonosolfonico
 $H_2S_2O_8$ acido ottaossodiosolfonico \rightarrow acido perossodiosolfonico.

Idracidi sono composti in cui uno o più atomi di idrogeno $n.o.$ si legano con un atomo di un nonmetallo (x). Il $n.o.$ di H = +1

HF: Fluoro di idrogeno \rightarrow acido fluoridrico

HCl: cloro di idrogeno \rightarrow acido cloridrico o muriatico

Ialuri sono composti che l'idrogeno può formare con quasi tutti gli elementi ma soprattutto con quelli poco elettronegativi. Sono fortemente basici e H ha sempre $n.o. = -1$

KH: idruo di potassio

CaH_2 idruo di calcio

FeH_2 idruo ferroso
 eccezione: NH_3 AMMONIACA.

Sali i sali sono composti tra cationi e anioni e formano spesso dei cristalli. Se solubili in acqua si dissociano negli ioni di partenza. Possono essere neutri, acidi o basici a seconda degli anioni da cui derivano.

Idrati sono composti contenenti acqua in proporzioni ben definite. L'acqua di cristallizzazione viene scritta dopo la molecola del sale, separata da un punto.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ tetraossosolfato di rame pentaidrato
 solfato rameico pentaidrato

$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ dicloruro di stronzio esaidrato.

st. aneddoto dei gas ideali e caratterizzato dalle seguenti condizioni:

- (i) molecole puntiformi (il loro V è trascurabile rispetto al V occupato dal gas);
- (ii) interazioni tra molecole nulle;
- (iii) inter perfettamente elastici;

Tali condizioni sono simili alle condizioni di un gas che si trova a basse P e ad alte T → simile ad un gas ideale. I gas che si avvicinano al comportamento di un gas ideale sono H₂ e He.

UNITÀ di MISURA della P. 1 atm = 760 mmHg = 760 torr

1 atm = 101,325 kPa

UNITÀ di MISURA della T T(K) = temp in gradi Kelvin

T(K) = T(°C) + 273,15

0(K) = -273,15°C

Leggi dei gas ideali

Legge di Boyle o isoterma: se T = cost, P·V = cost

Legge di Gay-Lussac o isobara: se V = cost, P/T = cost

Legge di Charles o isobara: se P = cost, V/T = cost

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2}$$

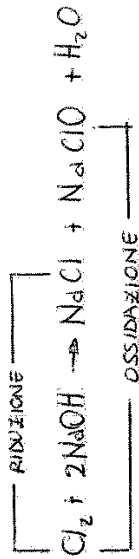
Legge di van der Waals: quanto più aumenta la T e diminuisce la P, ogni gas reale è trattato come un gas

(b) REAZIONI DI SINTESI.

(c) " " DECOMPOSIZIONE

(d) " " SPOSTAMENTO.

Reazioni di disposizione o dismutazione, sono particolari reazioni redox, in cui la stessa specie chimica agisce sia da ossidante sia da riducente.



STATO GASSOSO

Proprietà dei gas: lo stato gassoso è caratterizzato da forze di legame intermolecolari estremamente deboli (forze di van der Waals). I gas:

- (a) hanno bassa viscosità
- (b) non hanno forma e volume propri.
- (c) presentano alta comprimibilità
- (d) sono completamente miscibili tra loro.
- (e) esercitano una pressione.

Equazione dei gas perfetti per definire un gas perfetto sono 4 variabili: pressione (P), volume (V), temperatura (T), n° di moli (n). Essa sono legate tra loro tramite un'eq. che, nel caso dei gas perfetti, ha la seguente formulazione

→ dove R = cost dei gas perfetti = 8,314

$$PV = n \cdot R \cdot T$$

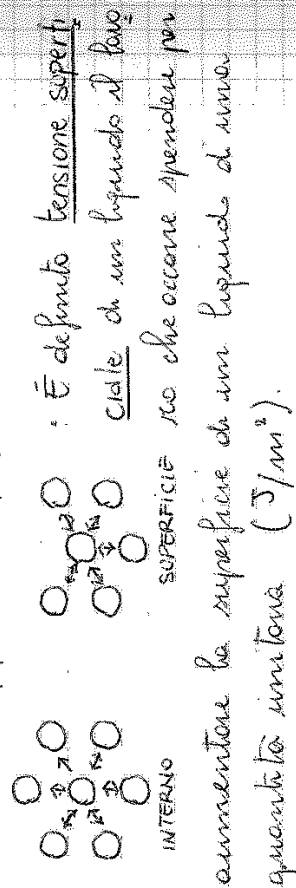
STATO LIQUIDO

Proprietà: nello stato liquido le forze intermolecolari sono maggiori e le molecole hanno energia cinetica minore rispetto ai gas.

- (a) hanno un volume proprio, non hanno forma propria
- (b) hanno una densità minore rispetto ai solidi (di poco).
- (c) sono poco comprimibili
- (d) si espandono per riscaldamento della T.
- (e) diffondono l'uno nell'altro.
- (f) sono isotropi. Presentano proprietà fisiche uguali in tutte le direzioni

(g) presentano una viscosità (resistenza al flusso) che dipende dalla massa molecolare e dalla forma delle molecole cost. lenti.

(h) tendono ad avere la minor area superficiale possibile. Tendono a contrarre la propria superficie fino al min rapporto superficie/volume.



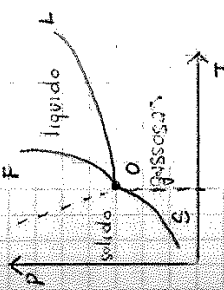
riche occorrono spendere per aumentare la superficie di un liquido di una quantità unitaria (J/m^2).

Evaporazione e tensione di vapore di un liquido: si ha l'evaporazione quando le molecole vincono le forze interat.

ture, poiché hanno una sufficiente energia, e possono o lo stato gassoso. Si chiama entalpia molare di evaporazione ΔH_{vap} , l'energia che occorre fornire ad una mole di liquido perché evapori a T cost. ha convenzione di un vapore in liquido è detta condensazione. $\rightarrow \Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap}$.

Uno STATO di EQ. corrisponde all'equilibrarsi della velocità di evaporazione delle molecole del liquido e della velocità di condensazione delle molecole di vapore in eq. dim. nisco con il suo liquido e detta tensione di vapore. Ebollizione di un liquido: passaggio tumultuoso dello stato liq. do a gassoso in cui evaporano anche le particelle interne. ha T cost. rimane cost fino alla completa evaporazione. ne del liquido.

Sublimazione: è il passaggio diretto da solido a gas



Il PUNTO TRIPLO è il punto in cui coesistono la fase SOLIDA, LIQUIDA e VAPORI. la temperatura corrispondente a tale punto, viene chiamata T di FUSIONE o di SOLIDIFICAZIONE \rightarrow si hanno trasformazioni di

per SOLIDO - LIQUIDO.

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

Altre liquido rappresenta il questo stato della molecola. CONCENTRAZIONI delle soluzioni: la quantità massima di soluto che, a una certa t° , può disciogliersi in una certa quantità di solvente si chiama SOLUBILITÀ di una sost. \rightarrow essa rappresenta la concentrazione dello solut. saturo.

- Percentuale in massa (%): $(\%) = \frac{\text{massa di un componente}}{\text{massa tot. della soluzione}}$
- Percentuale in volume (%): $(\%) = \frac{\text{volume di un componente}}{\text{volume tot. della soluzione}}$

- Frazione molare di un componente (X_i): rappresenta il n° di moli di un componente (n_i) rispetto al n° tot. di moli ($\sum n_i$) del campo molare della soluzione: $\text{Fraz. molare } (X_i) = \frac{n_i}{\sum n_i}$

- Molarità o concentrazione molare (M_i o C_i): rappresenta il n° di moli di soluto per unità di volume (litro) di soluzione.
Molarità (M_i) = $\frac{n_i}{V_{\text{sol.}} (l)}$

- Molalità o concentrazione molale (m_i): rappresenta il n° di moli di soluto per ogni Kg (10^3 g) di solvente. $\text{Molalità} = \frac{n_i}{\text{Kg solv.}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right]$

• Legge di Henry $S = K \cdot P$ \rightarrow S = solubilità del gas
 K = cost. di Henry
 P = pressione del gas.

• Proprietà colligative: scegliendo un soluto soluto in un solvente liquido, con tali proprietà; esse sono quelle che dipendono unicamente dalla concentrazione del soluto, qualunque sia la sua natura.

Altre liquido rappresenta il questo stato della molecola. SOLUZIONI
 Sono una miscela omogenea, cioè un insieme di 2 o più componenti che costituiscono un'unica fase. Se un componente è in eccesso, è chiamato SOLVENTE mentre gli altri componenti sono detti SOLUTI.

• Affinché un soluto si sciogla in un determinato solvente liquido occorre che le forze di interazione tra le molecole di soluto e del solvente siano dello stesso tipo. \rightarrow simile scioglie simile" (Es. PETROLIO - BENZINA)

• Le soluzioni ioniche o elettrolitiche sono quelle che, in seguito alla presenza di ioni $+$ e $-$, conducono la corrente elettrica. Quando un cristallo ionico viene posto in un solvente polare, esso si dissolve. Gli ioni formati si dicono SOLVATATI (nel caso il solvente sia l' $H_2O \rightarrow$ IDRATATI)

- Processo esotermico: la dissoluzione di un soluto in un solvente è accompagnata da PRODUZIONE di calore.
- Processo endotermico: la " " " " " "
- " " " " " " ASSORBIMENTO di calore.

• Allontanamento degli ioni da un cristallo (energ. RETICOLARE $E_{\text{ret.}}$)

• Reazione tra ioni gassosi e solvente (energ. di SOLVATAZIONE $E_{\text{solv.}}$).
 $E_{\text{ret.}} > E_{\text{solv.}} \rightarrow$ endotermico
 $E_{\text{ret.}} < E_{\text{solv.}} \rightarrow$ esotermico

- Calori di reazione: nelle comuni reazioni chimiche il lavoro w , è dato da $P \cdot \Delta V$, dove P è la pressione atmosferica e ΔV è la variazione di volume nel corso della reazione.

$$\Delta E = q_p - P \cdot \Delta V$$

$\Delta q_p =$ calore di reazione con $P = \text{cost.}$

Se si definisce come **ENTALPIA** o contenuto termico di un sistema la funzione di stato: $H = E + V \cdot P$, otteniamo:

$$q_p = \Delta H \quad \text{e} \quad q_v = \Delta E$$

In una reazione chimica, il calore di reazione a $P = \text{cost.}$ (q_p) è rappresentato dalla variazione di entalpia, mentre il calore di reazione a $V = \text{cost.}$ (q_v) è rappresentato dalla variazione di energia interna.

Il calore di reazione rappresenta il bilancio energetico dell'energia necessaria per rompere i legami nei reagenti e dell'energia già che si svolge nella formazione dei nuovi legami nei prodotti.

CALORE MOLARE e CAPACITÀ TERMICA MOLARE A VOLUME COST. C_v :

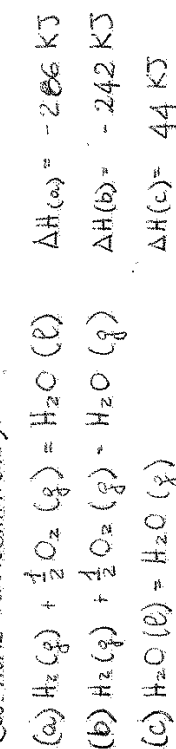
è la quantità di calore necessaria per elevare di un grado la temperatura di una mole di una sostanza in un processo a volume costante:

$$C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (\text{a } V \text{ cost.})$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (\text{a } P \text{ cost.})$$

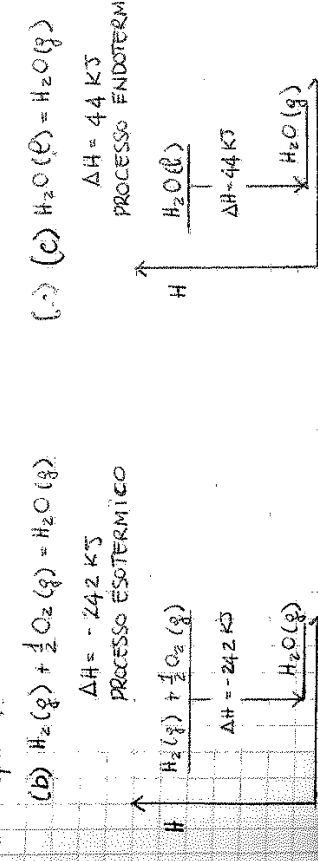
- Equazioni termochimiche e diagrammi entalpici: i calori di reazione dipendono dalla temperatura nel senso che variano con l'aumentare della temperatura. Quando non è specificato diversamente, i calori di reazione si intendono a $T = 25^\circ\text{C}$, e allora $P = 1 \text{ atm}$ e si indicano generalmente al fianco dell'equazione chimica. Quando le eq. sono accompagnate dal colore di reazione sono dette eq. **TERMOCHEMICHE**.

(EQUAZIONI TERMOCHEMICHE):



Le eq. (a) e (b) rappresentano il calore scelto quando una mole di acqua, allo stato liquido e allo stato di vapore, si forma da una mole di idrogeno e una mezza mole di ossigeno, e il relativo calore assorbito corrisponde alla differenza $\Delta H(a) - \Delta H(c)$ della entalpie delle due eq.

I diagrammi rappresentano in modo grafico la variazione di entalpia:



- Entropia come funzione di probabilità: Determina la costante

Entropia S con una quantità Ω , chiamata probabilità termodinamica

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

(Ω = probabilità termodinamica)

$$(k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1})$$

→ con essa si intende che all'aumentare di S, aumenta il n° di disposizioni secondo cui le molecole possono distribuirsi.

- Terzo principio della termodinamica: l'entropia di un cristallo perfetto di un elemento o di un composto puro è nulla allo zero assoluto (0 K).

→ Questa affermazione sembra ragionevole tenendo conto dell'entropia di una sostanza aumenta con l'aumentare della temperatura, in quanto il riscaldamento aumenta il grado di libertà molecolare. L'entropia, invece, di sostanze con più di una possibile disposizione sterica, di un cristallo imperfetto, dei vetri e delle soluzioni solide non è nulla allo zero assoluto.

• Risultano di grande utilità i VALORI ASSOLUTI DELLE ENTROPIE riferiti a una mole delle diverse sostanze nel loro stato standard di riferimento (25°C e 1 atm), indicate con S°. Si può dire che:

- (a) l'S° di un elem. non è zero contrariamente alla sua entropia standard di formazione;
- (b) l'entropia assoluta standard di un composto non è la variazione di entropia corrispondente alla formazione del composto dagli elementi costituenti;

- Entropia e secondo principio della termodinamica!

• Una trasformazione è SPONTANEA (IRREVERSIBILE) quando tende ad avvenire senza l'intervento di nessuna influenza esterna sul sistema.

• Una trasformazione REVERSIBILE avviene per passaggio da uno stato di equilibrio a un nuovo stato di equilibrio attraverso variazioni infinitesime delle variabili di stato, tali da determinare lo spostamento della trasformazione in una direzione o in quella opposta.

In termodinamica la funzione di stato che "misura" la distribuzione casuale, vale a dire il disordine, di un sistema è l'ENTROPIA. → il calore e la temperatura formano parte del disordine di un sistema, quindi l'entropia dipende da queste due grandezze.

- VARIAZIONE DI ENTROPIA PER PROCESSI REVERSIBILI

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{q_{rev}}{T} \quad [JK^{-1}]$$

$$q_{rev} = T \cdot \Delta S \quad [J]$$

2° PRINCIPIO: in un sistema isolato le trasformazioni spontanee avvengono con aumento di entropia, mentre quelle reversibili avvengono con entropia invariata.

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB.}$$

→ per un processo spontaneo $\Delta S_{TOT} > 0$

(es. acqua che solidifica → diminuisce l'entropia → il calore di fusione viene assorbito dall'ambiente che aumenta l' $\Delta S_{TOT} > 0$)

pressioni parziali delle sostanze di sinistra (reagenti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.

Le costanti K_p e K_c per una reazione in fase gassosa non correlate tra loro: $K_p = K_c (R.T)^{\Delta n}$ dove Δn rappresenta la differenza tra il n° tot di moli dei termini di destra e il n° tot di moli dei termini di sinistra. $[\Delta n = (d+c) - (a+b)]$

ESEMPIO: per l'eq. di sintesi dell'ammoniaca da idrogeno e ossigeno
 $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $\Delta n = 2 - (3+1) = -2$
 $\Rightarrow K_p = K_c \cdot (R.T)^{-2}$
 Nel caso dell'eq. di formazione di HI da H_2 e I_2 : $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$
 $\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_c$

- Utilizzo della costante di equilibrio:
 Interpretazione qualitativa della cost.
 $K_p \text{ o } K_c \gg 1$ FAVORITI I PRODOTTI
 $K_p \text{ o } K_c \ll 1$ " " I REAGENTI
 $K_p \text{ o } K_c \approx 1$ NESSUNO È FAVORITO

(b) Previsione della direzione di una reazione; dal confronto del valore di Q con K si ha:
 • Se $Q > K$, significa che i prodotti sono in quantità maggiore e la reazione procede verso sinistra a favore dei reagenti.
 • Se $Q < K$, i reagenti sono presenti in quantità maggiore, vale a dire che la reazione procede verso destra.
 • Se $Q = K$, la reazione è all'equilibrio.

Queste relazioni sono valide se i gas e le soluzioni sono compresse come gas o soluzioni ideali.

COSTANTI DI EQUILIBRIO

$$\ln \frac{(P_2)^c (P_3)^d}{(P_1)^a (P_4)^b} = \ln(K_p)$$

$$\ln \frac{(c_c)^c (c_d)^d}{(c_a)^a (c_b)^b} = \ln(K_c)$$

(a) $\Delta G^\circ < 0$, allora K_c (o K_p) > 1 e l'eq. è spostato verso destra.
 (b) $\Delta G^\circ > 0$, allora K_c (o K_p) < 1 e l'eq. è spostato verso sinistra.
 (c) $\Delta G^\circ = 0$, allora K_c (o K_p) = 1 e l'eq. corrisponde a quello stato in cui i reagenti e i prodotti hanno le concentrazioni o pressioni dello stato di riferimento (1 M o 1 atm).

EQUILIBRIO CHIMICO

Si consideri una generica reazione all'equilibrio che coinvolga a moli del componente A e b moli del componente B che si trasformano in c moli del componente C e d moli del componente D.

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
 • Lo stato di equilibrio termodinamico si raggiunge quando, a P e T cost., $\Delta G = 0$ e le P (o concentrazioni) dei reagenti e dei prodotti non variano più.
 Abbiamo precedentemente dedotto K_p e K_c .
 - Legge dell'equilibrio chimico: il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra (prodotti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle

ma a cui è sottoposto il sistema. La REGOLA DELLE FASI di GIBBS ci permette di determinare il n° di fasi che possono essere in eq. tramite la relazione:

$$V = \text{①} - f + z$$

↳ V è la varianza del sist. ed in rappresenta il n° di componenti indipendenti del sist.

Si consideri l'eq. di dissociazione del carbonato di calcio in ossido di calcio e diossido di carbonio:



Poiché sono presenti due fasi solide e una fase gassosa, legate da una sola relazione, il n° di componenti indipendenti è 2.

$$\Rightarrow m = 2 \quad f = 3 \quad \text{da: } V = m - f + z = 2 - 3 + 2 = 1$$

EQUILIBRI IN SOLUZIONE

Gli eq. di solubilità coinvolgono soluzioni liquide, per lo più acquose, di soluti "poco solubili".



La cost. di eq. a T-cost è data dalla relazione:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Essendo la concentrazione di un solido puro costante, il

prodotto di tale concentrazione per la cost. di eq. K fornisce un'altra cost., K_s :

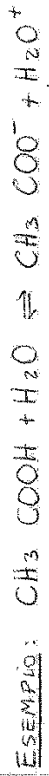
$$K \cdot [\text{AgCl}] = K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

La nuova cost. K_s si chiama PRODOTTO DI SOLUBILITÀ:

il prodotto delle concentrazioni ioniche, elevate al rispettivo coeff. stechiometrico, di una soluzione saturo di

una sale poco solubile, a T-cost è costante.

• Equilibri acido-base un acido libera protoni in solut. acquosa, una base libera ioni OH⁻ in solut. acquosa.



• Ci sono ACIDI FORTI → in solut. acquosa è la base che accetta un protone per diventare l'acido coniugato.

• Ci sono ACIDI DEBOLI → dissociati solo in equilibrio.

• Visto che la concentrazione di H₂O è sempre cost. posso moltiplicarla in K che diventa K_a (COSTANTE DI DISSOCIAZIONE ACIDA)

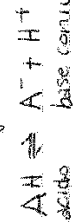
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

- Natura degli acidi e delle basi:

DEFINIZIONE di ARRHENIUS: gli acidi sono sostanze che dissociando in soluzione acquosa liberano ioni H⁺, mentre le basi sono sostanze che, nelle stesse condizioni, liberano ioni OH⁻.

• Un acido è forte quando è completamente dissociato, un acido è debole quando è presente in parte come ioni e in parte come molecole undissociate.

DEFINIZIONE di BRÖNSTED e LOWRY un acido è una sostanza che cede protoni trasformandosi nella sua base coniugata:



una base è una sostanza che acquista protoni trasformandosi nel suo acido coniugato: $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

base acido coniugato della base B.

di elettroliti, nelle celle elettrolitiche la conduzione elet. è dovuta al moto orientato degli ioni dell'elettrolita ed ai processi ossido-riduttivi da questi subiti.

Elettrolisi: rappresenta una trasformazione chimica non spontanea prodotta dalla corrente elettrica in una cella elettrolitica.

In altre parole, durante l'elettrolisi viene fornita energia per far avvenire una reazione che spontaneamente non avverrebbe.

Si chiama CATODO l'elettrodo a cui si verifica una riduzione e ANODO l'elettrodo a cui si verifica un'ossidazione.

Leggi di Faraday:
1. ha prima stabilisce che la quantità di sostanza che viene ossidata o ridotta a un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità passata:

$$w = we \quad Q = we \cdot I \cdot t$$

dove w è la quantità in gr. di sostanza, Q è la quantità di carica in coulomb (C), I è l'intensità di corrente in ampere (A), t è il tempo in secondi e we è l'equivalente elettrolitico, che rappresenta la quantità di sostanza che si ossida da un C di elettricità.

2. Una stessa quantità di elettricità (≈ 96500 C) e detta Farada deposita da elettroliti diversi quantità di sost corrispondenti alla loro massa equivalente, cioè la massa molare diviso la valenza z .

$$zF = \frac{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{z}$$

\Rightarrow 1° e 2° legge: si esprimono con un'unica relazione:

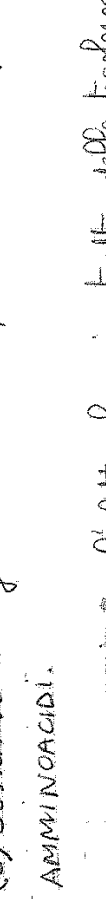
$$w = \eta \cdot \frac{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{zF(\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})} \cdot I(A) \cdot t(s)$$

- Anfoterismo: si chiamano anfoteri le sostanze che a seconda delle condizioni si comportano da donatori o accettori di protoni. Presentano tale carattere, oltre l'acqua:

(a) Anioni intermedi di un acido poliprotico
(b) Idrossidi metallici: il catione metallico dell'idrossido ha la capacità di formare ioni complessi con H_2O e ioni OH^- . In presenza di ioni OH^- l'idrossido reagisce comportandosi da acido

(c) Sostanze biologicamente importanti come gli AMMINOACIDI.

ELETTROCHIMICA l'elettrochimica tratta della trasformazione tra energia chimica e energia elettrica. L'energia elettrica può essere usata per ottenere trasformazioni chimiche non spontanee in celle, dette elettrolitiche, contenenti conduttori elettrolitici, mentre trasformazioni chimiche spontanee possono essere usate per produrre energia elett. in CELLE GALVANICHE o VOLTAICHE (PILE).



Conduzione elettrolitica: agiscono da conduttori elettrolitici le soluzioni acquose di acidi, basi e sali. Mentre nei conduttori metallici la conduzione elettrica è dovuta a un flusso

ioni H_3O^+ a concentrazione 1 M. Al potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno per la reazione di semicella viene assunto uguale a zero.

Se si fa il collegamento di due coppie redox per formare una cella, il processo elettromotore globale e spontaneo sarà quello per il quale il sistema con potenziale di riduzione maggiore tende a ossidarsi e quello con potenziale di riduzione maggiore tende a ridursi.

Forza elettromotrice standard di una cella galvanica: essa si collega la sommando il potenziale di riduzione del catodo al potenziale di ossidazione dell'anodo:

$$E_{tot}^{\circ} = \text{POTENZIALE DI RIDUZIONE (CATODO)} + \text{POTENZIALE DI OSSIDAZIONE (ANODO)}$$

oppure:

$$E_{tot}^{\circ} = \text{POTENZIALE DI RIDUZIONE (ANODO)} - \text{POTENZIALE DI RIDUZIONE (CATODO)}$$

F.e.m non standard. Equazione di Nernst per alcune reazioni che lega i potenziali di elettrodo, e quindi della f.e.m, di una cella alle concentrazioni della specie in soluzione, o alle pressioni delle specie gassose, e alla temperatura occorre ricordarsi

che per una reazione generica: $aOx_1 + bRed_2 \rightarrow cRed_1 + dOx_2$ il ΔG della reazione è dato dall'espressione: $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln Q$ dove Q (quoziente di reazione) = $\frac{[Red_1]^c \cdot [Ox_2]^d}{[Ox_1]^a \cdot [Red_2]^b}$

Tenendo conto che $-\Delta G = z \cdot F \cdot E$ e $-\Delta G^{\circ} = z \cdot F \cdot E^{\circ}$, la relazione precedente diventa:

$$E_{cella} = E_{cella}^{\circ} + 2,302 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log \frac{[Ox_1]^a \cdot [Red_2]^d}{[Red_1]^c \cdot [Ox_2]^b}$$

Tale equazione è chiamata EQUAZIONE DI NERNST e fornisce la forza elettromotrice di una cella in condizioni non standard.

Misura del pH con il paccometro. Il paccometro è una cella galvanica che permette la misura del pH. Questa cella è costituita da un elettrodo di riferimento a potenziale noto immerso in una soluzione di ioni Cl^- (aq) a concentrazione nota e da un elettrodo a idrogeno immerso in una soluzione a concentrazione di ioni H_3O^+ sconosciuta.

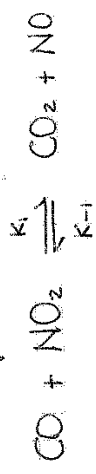
La f.e.m della cella misurata sperimentalmente è data da:

$$E_{paccometro} = E_{paccometro}^{\circ} - 0,059 \cdot \log \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{[H_2]^{1/2}}$$

CHIMICA ORGANICA:

venne chimicamente consumata. Si dicono positivi o negativi o secondari che determinano un aumento o una diminuzione della velocità di reazione.
 ha CATALISI, cioè il fenomeno espresso dai catalizzatori, si dice omogenea, se il catalizzatore è nella stessa fase della miscela, mentre è detta eterogenea o di superficie se non è in fase con la miscela stessa.

Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione e i suoi stadi hanno un'energia di attivazione più bassa di quella della reazione non catalizzata.
 Il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio. Costante di equilibrio: l'eq. si raggiunge quando la v del processo in una direzione è uguale alla v del processo opposto, per cui le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti. **ESEMPIO:** Condensazione formica.



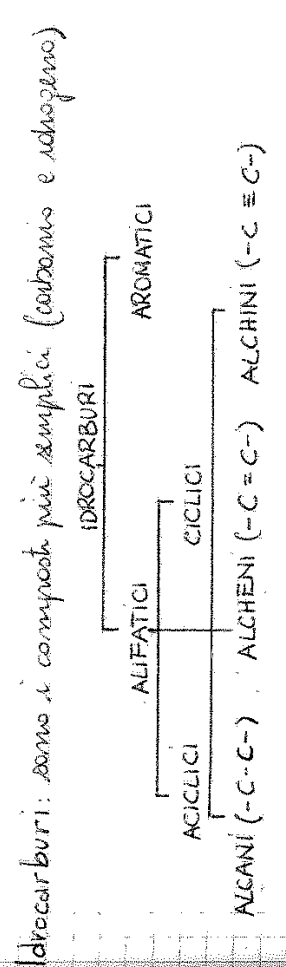
- ha v con cui CO_2 e NO si formano è:
- $v_1 = k_1 \cdot [CO] \cdot [NO_2]$
- ha velocità v_2 con cui CO_2 e NO si trasformano è:
- $v_2 = k_{-1} \cdot [CO_2] \cdot [NO]$
- All'equilibrio: $v_1 = v_2$

$$k_1 \cdot [CO] \cdot [NO_2] = k_{-1} \cdot [CO_2] \cdot [NO]$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c = \frac{[CO_2] \cdot [NO]}{[CO] \cdot [NO_2]}$$

la grandezza K_c corrisponde alla cost. di equilibrio.

la chimica organica rappresenta la chimica dei composti del carbonio, molti dei quali si ritrovano nella materia organica vivente.



legami semplici, ibridazione sp^3 e formati da 4 legami σ .

GRUPPI FUNZIONALI:

- CH_3 - metil
- C_2H_5 - etil
- C_3H_7 - propil
- C_4H_9 - butil

doppio legame ($C=C$), ibridazione sp^2 e formati da 3 legami σ e un legame π .