



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 835

DATA: 25/02/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Chirico

MATERIA: Chimica Sperimentale

Prof. Penazzi

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.

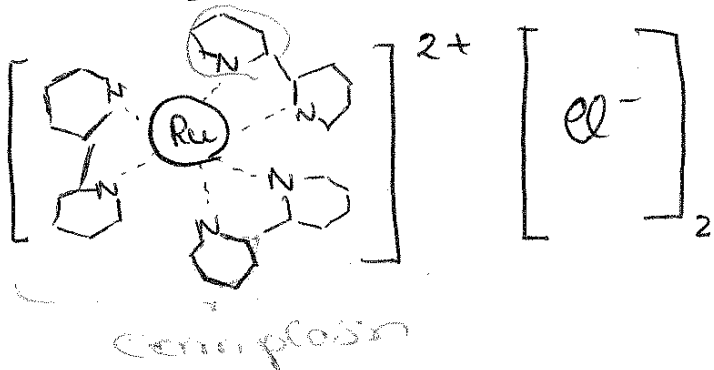
**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Chimica sperimentale - Teoria

Composti di coordinazione

Ioni complessati:

catone metallico è coordinato con un n° atomi > del suo n° ossidazione.



ione centrale o coordinante

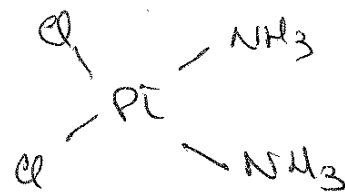
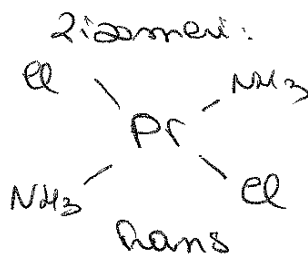
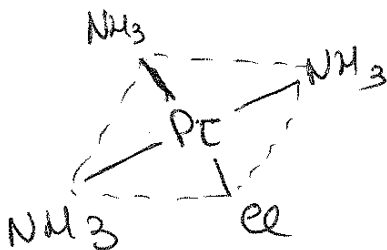
ligandi = liganti o ioni coordinati

composto di coordinazione: sale dello ione complesso.
 n° di gruppi che circondano il metallo $2 = 1/2$
 descrive disposizione spaziale dei ligandi, legata a n° coord.

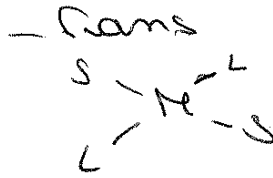
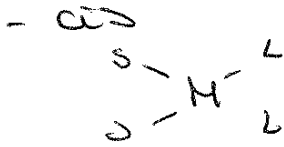
Alfred Werner: nobel 1913, razionalizzò i composti di coordinazione e pose la base per la chimica di coordinazione

Numero di coordinazione:

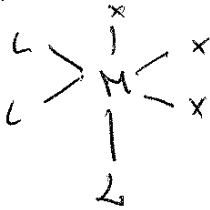
- 2) raro, si presenta con cationi monovalenti di Cu e Ag. Geometria lineare, usata con ligandi particolarmente grandi
- 3) planari trigonali o piramidali trigonali, $SnCl_3$
- 4) quadrato planare eottaedrico, metalli, anche di transizione, $CoBr_4^{2-}$, MnO_4^- , $Li(H_2O)_4$



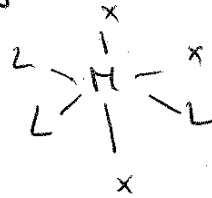
Isomerie



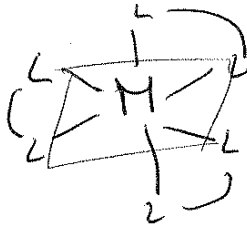
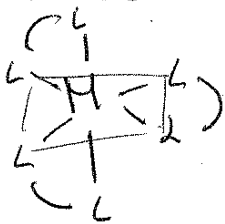
- meridiano



- faciale



- ottica (enantiomeri) levogiro e destrogiro.



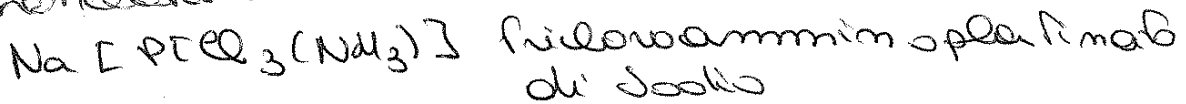
- de coordinazione, = formule brute ma ≠ ioni coordinati al metallo e controioni

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ è verde { per ≠ strutture

- di legame ≠ modi di legarsi:



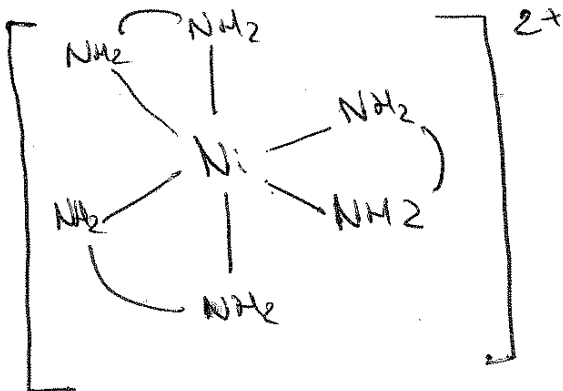
Nomenclature:



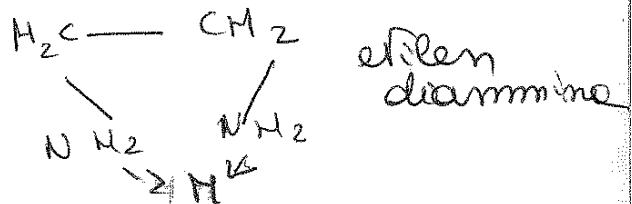
Chelazione:

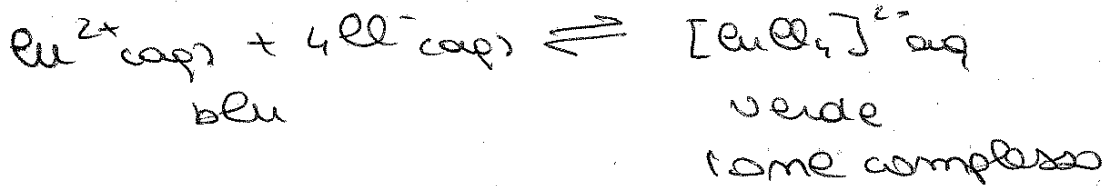
dentro con 2 o + atomi donatori appartenenti allo stesso legante

+ anelli chelanti → + stabile



formazione favorita da pto divista entropico ed entalpico





EDTA in durezza acque

Analisi Volumetrica

determina [] soluzione ignota con 1 soluzione a titolo noto a pace di reagire con la prima

- A reagisce con B ed equilibrio è spostato verso dx
- si capisce se reazione è completa

$$N_A = \frac{V_B N_B}{V_A}$$

1 equivalente di A reagisce con 1 eq. di B equivalenti

- n° mol elem che si combinano con 1 mol H
- (acido) (base) 1 eq di acido o base = n° mol che libera 1 mol di OH^{-}
- (ox) (red) n° mol che riceve 1 mol e^{-}
- sale n° mol che libera Na cariche +

peso equivalente: massa moli che costituiscono 1 equivalente

Normalità: $\frac{N \text{ mol}}{L \text{ litro}}$

Si usa per:

- Titolazione acido-base
pH di viraggio
n° mol titolo x = n° mol titolo noto
- Titolazione di ossido-riduzione

Elettrochimica

Elettrolisi: reazioni non spontanee, $\Delta G > 0$, si inducono fornendo corrente che viene convertita in energia chimica.

reazioni che iniziano spontaneamente appena i due elettrodi sono connessi

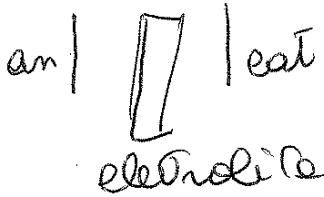


$$E^\circ = 1,23 \text{ V} = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

catodo \rightarrow riduzione O_2

anodo \rightarrow ossidazione H_2

anodo e catodo devono avere strutture porose, devono essere permeabili ai gas
 \hookrightarrow elettrodi a diffusione di gas (complessi)



elettrolita: permeabilità minima ai gas, per evitare diffusione e miscelazione gas tra anodo e catodo

per PEMFC: elettrolita deve essere un conduttore di protoni H^+

Problemi Reali:

$\text{H}_2 \rightarrow$ abbondante

\hookrightarrow 2 kg $\text{H}_2 \sim$ energia di 2,8 kg benzina

\hookrightarrow produce H_2O

x presente legge ad alta atomi

x deve essere prodotto

x low density \rightarrow problemi di volume

x Sicurezza

x molto infiammabile

x se è grande d ha elettrodi: grandi perdite per caduta ohmiche

x basse correnti

x cinetica lenta: zero corrente 3 specie in 3 fasi differenti

✓ aumento T

✓ aumento superficie elettrodica

✓ uso catalizzatore

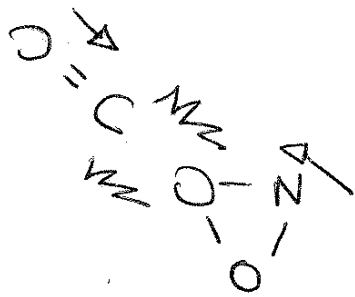
membrana PTFE perfluorosulfonica

impregnata di polveri (silice di Zr) per diminuirne permeabilità

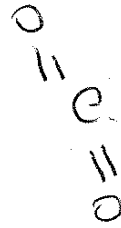
ha un range limitato di temperature

Modello unifi. efficaci:
molecole orientate correttamente per avere
urb con reazione

Es:

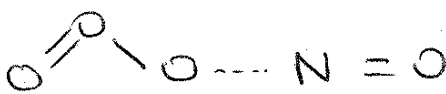
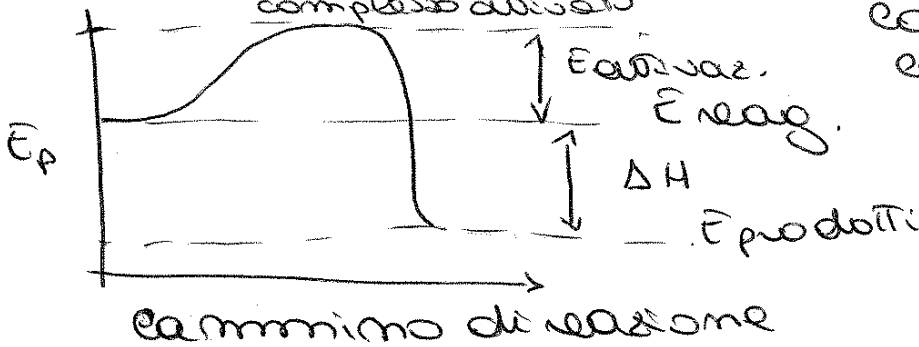


condizione
sterica



stato di transiz.
complesso attivato

condizione del
complesso attivato

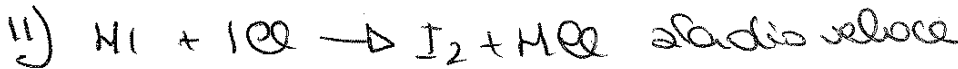


legami si allungano
specie intermedia ad alto
contenuto energetico.

Ordine di reazione:



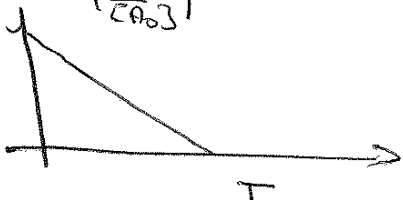
$$v = k [H_2] [ICl]^2 \quad \text{esperimentalmente}$$



\hookrightarrow meccanismo di reazione

$$v_{reaz.} \text{ - dim. globale} = v_{reaz.} \text{ del + lento degli stadi}$$

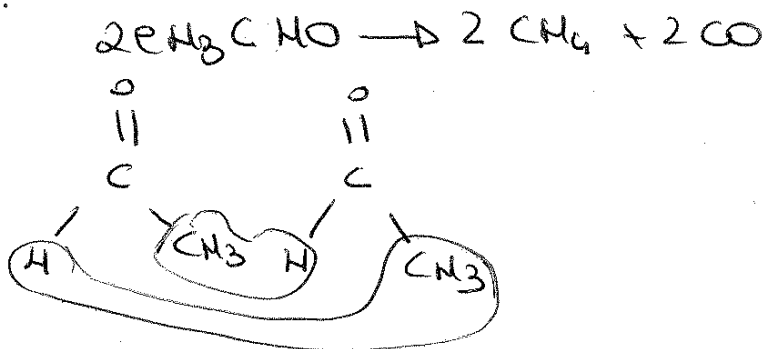
1° ordine
in $[A]$



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Es:



▷ con due reagenti

$$A + B \rightarrow C \quad v = k[A][B] = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

$$\xi = [A_0] - [A] = [B_0] - [B]$$

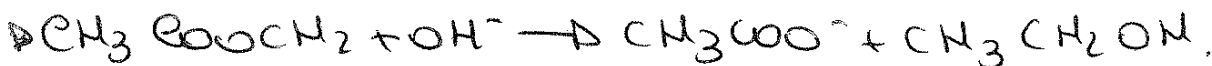
$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = k([A_0] - \xi)([B_0] - \xi)$$

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{d([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[B_0] - [A_0]} \ln \left(\frac{[B_0] - \xi}{[A_0] - \xi} \right) = k \left[\frac{1}{[B_0] - [A_0]} \ln \left(\frac{[B_0]}{[A_0]} \right) \right]$$

retta con pendenza k



Saponificazione acida di estere.

(spostamento base debole $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) da un sale (Acetate) da parte base forte (NaOH).

Si misura avanzamento reazione con conduttanza

$$C = 1/R = k \cdot \text{cond. cella}$$

↳ conduttanza specifica MS/cm

per la legge di Dalton:

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ X_{A,l} = P_B^\circ X_{B,l}$$

A è volatile poiché tensione di vapore maggiore

si considerano due fasi:

- liquida binaria
- vapore con pressione P

vapore è in equilibrio al liquido o nel comp + volat.

A benzene: $P_A^\circ = 195 \text{ Torr}$

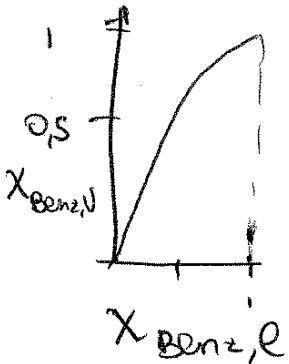
B toluene: $P_B^\circ = 28 \text{ Torr}$

$$X_{A,v} = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B} \quad (\text{Dalton})$$

(Raoult)

$$X_{A,v} = \frac{X_{A,l} P_A^\circ}{X_{A,l} P_A^\circ + X_{B,l} P_B^\circ} = \frac{X_{A,l} P_A^\circ}{X_{A,l} P_A^\circ + (1 - X_{A,l}) P_B^\circ}$$

con la composizione liquido con comp. vapore.



Miscela liquida binaria

equilibrio liquido-vapore per due liquidi

- a) completamente immiscibili
- b) completamente miscibili
- a) due fasi separate es (olio, H₂O)

3 fasi → vapore
liquido 1
liquido 2

• Deviaz positive, min T_{eb} .

a) segue legge di Raoult

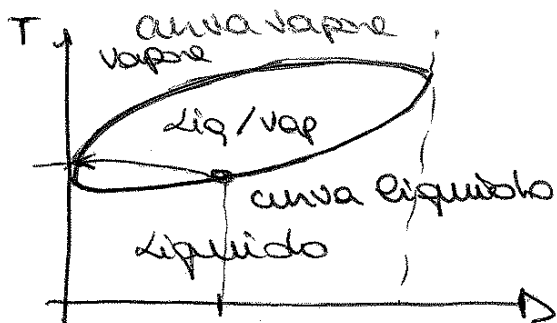
P_A^0 e P_B^0 varia come standardi rispetto alla concentrazione, anche T_{eb} varia con regola nota.

P_{vap} ↑ con ↑ concentraz di 1 delle due componenti

↳ T_{eb} ↑

$T_A < T_B$ T_{eb} bolle. $T_A < T_{eb} < T_B$

T_{eb} ↑ $[B]_{sol}$ ↑ $[A]_{sol}$ ↓ $[A]_{vap}$ ↑



T_{eb} della soluzione comp. vapore.

dalla comp.

Nono T_{eb} liq e se unisci con una corda Nono comp. vapore.

100% A composiz. 100% B

Somma tra le 2 curve: dip. evap. in equilibrio, sistema monovariante.

Regola della leva: rapporto tra le masse delle 2 fasi in equilibrio.

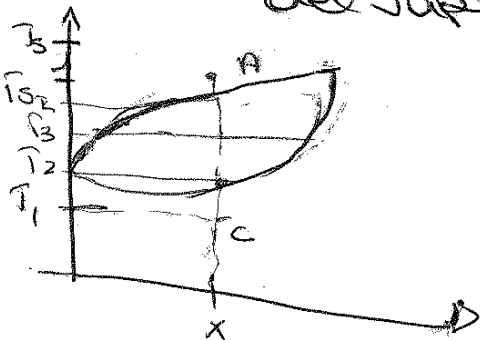
$$\frac{m_v}{m_l} = \frac{b_l z}{b_v z}$$

↳ lump. braccio in vasso della leva avente come fulcro il punto rappresentativo del sistema

Quindi: qualunque sia la composizione della sol. di partenza, a una certa T la composiz. del vapore e del liquido sono le stesse

Riscaldando liquido con composizione x da T_1 e T_2 :

1) mantengo a contatto liquido e vapore. a T_2 inizia a evaporare,



∃ una conc. a cui P è max,
 Teb ha minimo.
 forze attrattive A-B sono + deboli
 di A-A, B-B

b) deviaz. negative



curve al di sotto un'ideale

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A \cdot e^{\alpha x_B}$$

$$\alpha < 0.$$

forze attr. A-B sono +
 forti di A-A e B-B.

maxim Teb (es: alogenuri
 idrogeno, acq. H₂O - acido).

è max in curva p_T e bollizione M, con
 composiz. X_M

↳ azeotropo vapor ha = composizione
 liquido

non si possono separare i due com-
 ponenti con dist. frazionata



$$x_A = 1$$

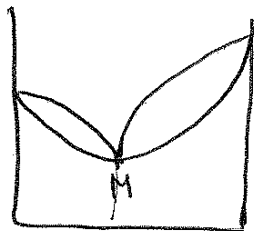
$$x_B = 1$$

dist. fraz. da:

azeotropo come residuo e
 e come distillato il compo-
 nente presente in eccesso,
 rispetto alla composiz.
 azeotropica

c) Soluzioni con minimo in Teb

deviaz. positive rispetto legge Raoult

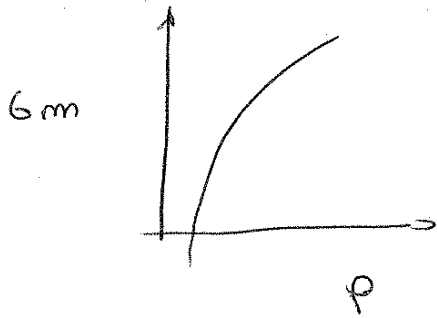


$$x_A = 1$$

$$x_M$$

$$x_B = 1$$

azeotropo nel distillato
 e uno dei due componenti
 nel residuo.



$G^{\circ}_m(g)$ → e allora
molecole a latm

$$G_m(J) = G^{\circ}_m(J) + RT \ln [J]$$

↳ dipende dalla concentrazione,
se $[J] = 1 \rightarrow G_m(J) = G^{\circ}_m(J)$

per un solido o liquido E di Gibbs è sempre = val. standard

$$\Delta G^{\circ} = m \Delta G (\text{prodotti}) - n \Delta G (\text{reag.})$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{all'eq. } \Delta G = 0)$$

$$\Delta G = -mFE^{\circ}$$

$$\ln K = \frac{mFE^{\circ}}{RT}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$\Delta G^{\circ} = -mFE^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln Q$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{e A^3} \left(\frac{1}{m^2 a} - \frac{1}{m^2 b} \right)$$

cost. Rydberg

freq. vibrazionale

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$$

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$$

Durezza Acque

acque meteoriche:

- + pure, derivano da ciclo di evaporazione-condensazione.
- hanno in soluz. gas atmosferici, γ CO_2 elevata
- possono contenere disciolti anche altri gas.

ERRORE

$23,54 \pm 0,05$ si considera il ultima cifra mente

• Metodo scientifico:

- 1) considero fenomeno, studio possibile spiegaz.
- 2) faccio esperimenti
- 3) Risultati possono o no verificare H_0

esperimento deve essere progettato in maniera efficace

↳ ci deve essere qualità in risultati sperimentali

Errore → incertezza inevitabile.

accuratezza: quanto un dato sperimentale è vicino al valore vero

precisione: quanto somomili ha loro i risultati

obiettivo:

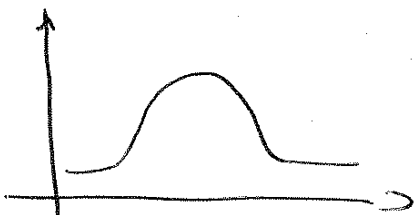
- misure accurate
- errore relativo piccolo
- grado di qualità

errori sistematici: uniformi, si ripetono ad ogni misura (Es. errab. calibrazione strumenti)

errori casuali: loro effetto è imprevedibile, misure di stesso valore sono \neq , fluttuaz. casuali es. Temperature

Sistematici → misure in 2 modi \neq , 2 risultati \neq

casuali → + misure si riducono



distribuz. misure secondo Gaussiane

$$\bar{x} \text{ miglior stima} = \sum_{i=1}^m x_i$$

↳ frequenza della media i -esima

$$\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i$$

$d_i = x_i - \bar{x}$ deviazione o scarto della i -esima media

d_i piccole \rightarrow misure precise

NB: d scarto medio = 0!

$$\rightarrow \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{m}} \quad \text{deviazione quadratiche media}$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}$$

↳ solo empirico, solo per maggior precisione

▷ Deviazione standard della media per di minimare ancora l'incertezza + set di misure, per ogni set: σ_x

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sigma_{x_j}^2}{m^2}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{m}}$$

↳ m^2 valori di ogni set (per tutti =)

$$x = \bar{x} \pm \sigma_x$$

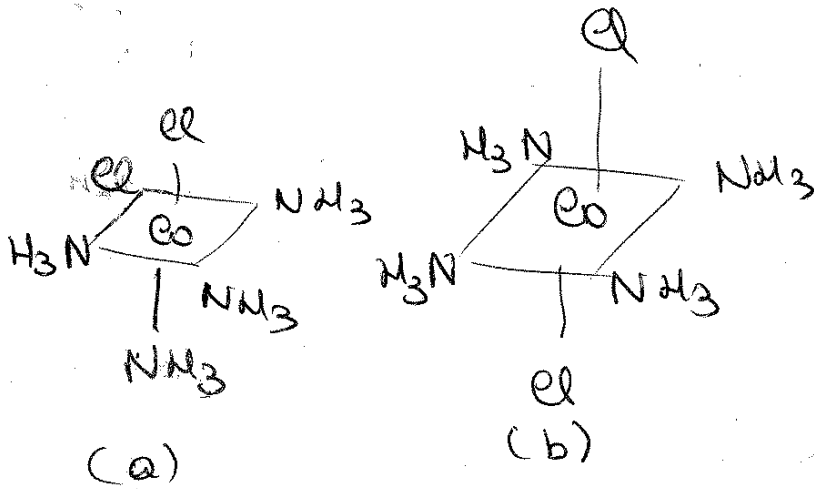
$$1 \sigma_x \rightarrow 68\% \quad 2 \sigma_x \rightarrow 95\%$$

↳ solo probabili che valore si calcola stento

ca 10 misure \rightarrow buona approssimazione

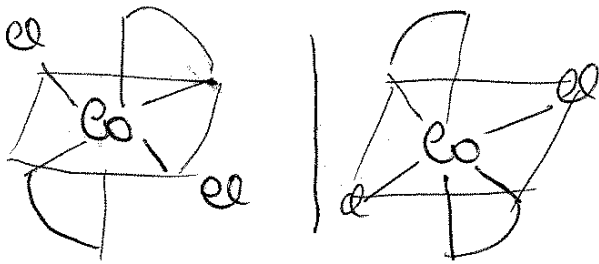
$K_3 [Fe (CN)_6]$ potassio esacianoferrato(III)

$Na_3 [Co (NO_2)_6]$ sodio esanitro cobalto(III)



a è ottenuto
molando b,
isomeria geom.

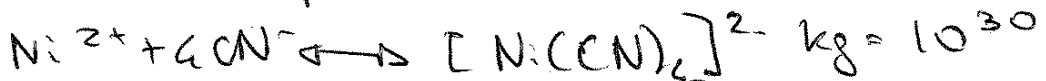
enantiomeri



specchio

→ etilendiammina,
legante bidentato.

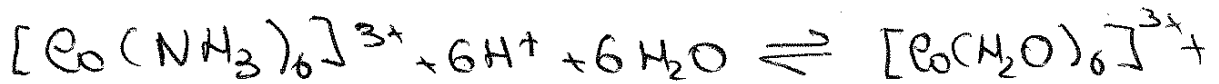
Stabilità come complesso:



da costante di formazione → stabile.

reattività a sostituz. leganti:

- labile, veloce
- inerte, v. basso



è instabile, ma inerte!!

3^a agg $\times 0,003$
 0,003 33%

5^a agg: $\times 0,005$
 0,005 H₂ da neutralizzare.
 cambiamento del 100%.

Elettrochimica:

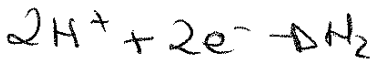
electrolisi: reazioni non spontanee $\Delta G > 0$,
 convertiamo lavoro elettrico in energia chimica.

Pile: reazioni spontanee, $\Delta G < 0$, convertono lavoro chimico in lavoro elettrico

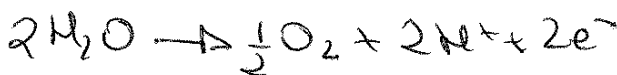
legge Faraday:

$$\underbrace{96487 \text{ C/mole}^-}_{1 \text{ mol di } e^-} = 1 \text{ eq} = Q = 2 \text{ eq}$$

equivalenti di sostanze prodotti al catodo e all'anodo.



$$\Delta E^\circ = -1,23 \text{ V}$$



$$V = \frac{mRT}{P}$$

$$\frac{V_H}{T} = \frac{I RT \cdot Q \cdot S}{F P}$$

$$\eta = V(I) \cdot E \text{ sovralimentazione}$$

energia dissipata quando processo viene fatto avvenire in modo irreversibile

catodo \rightarrow riduzione O_2

anodo \rightarrow ossidazione H_2

elettrodi a diffusione di gas

elettrolita \rightarrow permeabilità minima ai gas per evitare miscelazione dei gas tra anodo e catodo.

PEMFC \rightarrow elettrolita è buon conduttore protoni

Problemi:

- Basso corrente generato dalle reazioni
 - d. grande tra elettrodi
 - poco contatto gas - elettrodo-elettrolita

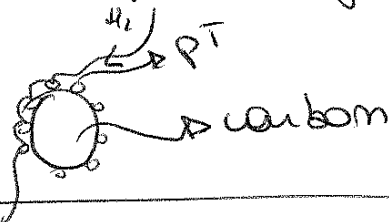
cinetica lenta:

v. reaz. è lenta, sono coinvolte almeno 3 specie in + fasi:

Δ Possibili:

- 1) aumentare la superficie elettrodica
- 2) rinforzo membrana con PTFE e impregnazione con silicati di Si

PTFE (politetrafluoroetilene)



elettrolita

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} \right] \quad \text{DC + DD} \rightarrow \text{DQ A + BB}$$

Q

all'equilibrio $Q = k$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln k$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

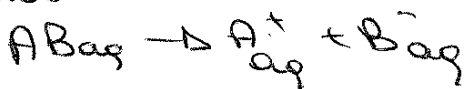
$$\Delta G^\circ = -mFE^\circ$$

$$\ln k = \frac{mFE^\circ}{RT}$$

Nernst:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -mFE^\circ \\ \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G = -mFE \end{array} \right.$$

Dissociazione:



Dissoluzione

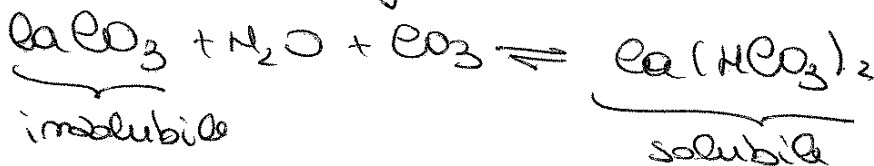


$$K_{ps} = [A^+][B^-]$$

solubilità di A solubilità di B

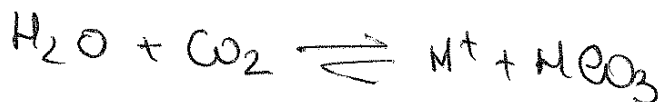
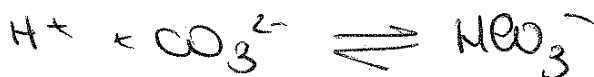
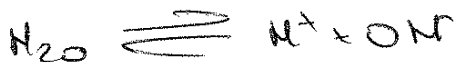
Acque

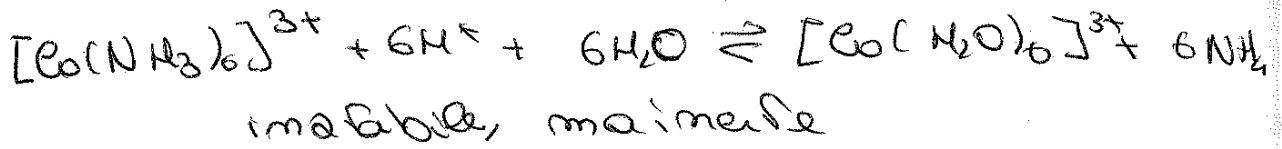
CO₂ fa azione solubilizzante



equilibri:

H₂O e CaCO₃





▷ stabilità → dello ione complesso inaq, sua formazione:

$$k_f = \frac{[M(CN)]}{[M][CN]}$$

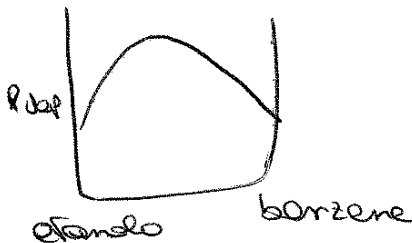
è stabile se k_f elevato.

▷ reattività → quanto è facile sostituire i leganti?

stabilità e reattività sono indipendenti

ΔG_{vap}

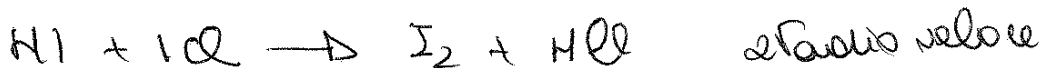
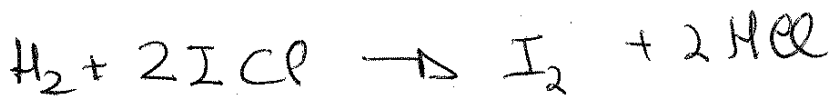
↳ energia libera molare



forze intermolecolari in soluz < forze intermolec. comp. puri
min T_{eb}



forze interm. in sol > comp. puri
max T_{eb}



Dialicelazione: processo fisico di separazione di una miscela liquida nei singoli componenti!