



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 939

DATA: 15/04/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Loverre

MATERIA: Chimica

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.

Corso di Chimica

Docente: **PENAZZI NERINO**

Presentazione

Il corso si propone di fornire le basi necessarie per l'interpretazione di fenomeni chimici, per la conoscenza della struttura e delle proprietà dei solidi cristallini e per la comprensione ed il calcolo dei fenomeni energetici relativi a sistemi chimici ed elettrochimici.

Conoscenze e abilità da acquisire

Interpretazione e bilanciamento stechiometrico di reazioni chimiche. Struttura dei solidi ionici, covalenti, metallici e molecolari. Proprietà chimiche elementari di liquidi, gas e soluzioni. Interpretazione e calcolo di fenomeni energetici relativi a sistemi chimici ed elettrochimici. Conoscenze basilari di chimica organica.

Prerequisiti

Per seguire con profitto il corso sono necessarie le nozioni di base relative alle leggi generali della chimica, alla simbologia di elementi e composti, alla più semplice nomenclatura inorganica ed organica, al bilanciamento delle reazioni elementari ed alla stechiometria.

Programma

ATOMO

Costituzione del nucleo, struttura dell'atomo di idrogeno e modelli atomici di Bohr, Bohr-Sommerfeld e quantistico-ondulatorio.

Numeri quantici, principio di esclusione e regola di Hund

Forma spaziale degli orbitali s,p,d

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI E TAVOLA PERIODICA

Configurazione elettronica degli elementi e periodicità nelle loro proprietà chimiche e fisiche

Raggio atomico, energia di ionizzazione ed affinità elettronica.

Suddivisione in metalli, nonmetalli e semimetalli.

Generalità sui gruppi principali della tavola periodica e su alcuni metalli di transizione.

LEGAME CHIMICO

Il legame ionico, covalente, metallico ed i legami intermolecolari.

Legame semplice, doppio e triplo.

Geometria molecolare, teoria dell'ibridazione e della risonanza (esempio del carbonio).

Cenni sulla teoria degli orbitali molecolari.

NOMENCLATURA, FORMULE E STECHIOMETRIA

Massa atomica e molecolare, mole, numero di Avogadro; definizioni ed unità di misura.

Reazioni acido-base e formazione di sali.

Stato di ossidazione e bilanciamento di reazioni redox.

Relazioni ponderali in una reazione, reagente limitante.

Reazioni di combustione.

STATO GASSOSO

Leggi dei gas ideali. Equazione di stato dei gas ideali.

Distribuzione statistica delle energie (Boltzmann).

Equazione di stato dei gas reali.

STATO LIQUIDO

Tensione di vapore di liquidi puri.

Soluzioni e modi di esprimere la loro concentrazione. Dissociazione elettrolitica e grado di ionizzazione. Proprietà colligative di soluzioni elettrolitiche e non. Definizione di acido e base secondo Arrhenius, Brønsted e Lewis.

Legge della diluizione di Ostwald, prodotto ionico dell'acqua. pH, pOH e idrolisi dei sali.

STATO SOLIDO

Cella elementare e struttura dei più semplici solidi cristallini. Reticoli cristallini. Classificazione dei solidi. Cenni sulla diffrazione dei raggi-X.

EQUILIBRI TRA FASI

Liquefazione dei gas.

Diagramma di stato di sostanze pure (acqua e anidride carbonica).

CINETICA CHIMICA E CATALISI

Velocità e ordine di reazione. Equazione di Arrhenius. Energia di attivazione. Catalisi e catalizzatori.

Atomo

è la più piccola particella costitutiva di un elemento
particella indivisibile che costituiscono la materia (in realtà sono già divisibili)

ogni atomo è costituito da particelle elementari:

- protoni = con carica positiva } nucleo → nucleoni
 - neutroni
 - elettroni = con carica negativa
- } n°p = n°e perché elettroneutralità = 0

l'atomo è un INSIEME NEUTRO costituito dal nucleo (protoni + neutroni), e quindi con carica positiva, e gli elettroni si muovono attorno al nucleo.

INSIEME NEUTRO ovvero la carica è nulla → n° elettroni = n° protoni*

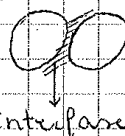
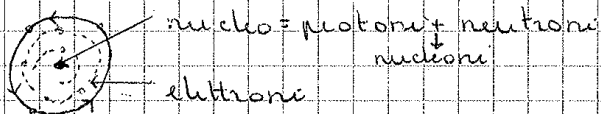
Å = Angstrom = $1 \cdot 10^{-8}$ cm → dimensione dell'atomo
 $1 \cdot 10^{-13}$ cm → dimensione del nucleo = mille 10.000 v. più piccolo dell'atomo

l'atomo è costituito da spazio vuoto per il 99,99...%

I neutroni e i protoni sono legati da forze nucleari sufficientemente forti a tenere legati i protoni visto che, avendo carica positiva, tendono a respingersi.

Il neutrone, quando non è parte costituente dell'atomo si trasforma: $1n = 1p + 1e$, (900 sec)
Tuttavia, nell'atomo è stabile

In chimica, si studia l'interfase (ovvero la parte a contatto tra due atomi). Quindi ci interessa studiare principalmente gli elettroni visto che si trovano nella parte più esterna dell'atomo.



*RICORDA: il sistema atomico è neutro = somma carica positiva = somma carica negativa
n° elettroni = n° protoni

particella	massa	carica elettrica
protoni	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$+1,60 \cdot 10^{-19}$
neutroni	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
elettroni	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,60 \cdot 10^{-19}$

} da cui dipende essenzialmente la massa di un atomo

mona (kg)

carica elettrica (Coulomb = C)

- oggetti fondamentali della materia

Big Ben = 0 = evento esplosivo

punto al quale si fissa l'origine cosmica del tempo

• quark: $2 \cdot 10^{-16}$ m

• protoni e neutroni

• elio e idrogeno (25% e 75% rispettivamente) → materia primordiale, dopo 4 minuti da B.B.

• uomo sul pianeta dopo 15 miliardi di anni

SIGNIFICATO DELLE FORMULE CHIMICHE = formule brute =

KNO_3 1:1:3

1:PAK: 1: PAN: 3: PAO

} indica soltanto il tipo di elementi che costituiscono il composto e il loro rapporto di combinazione
numero di atomi di ciascun elemento che risultano combinati con gli atomi degli altri elementi del composto

Peso Atomico

n° particelle nucleo

$${}^A_Z X \quad A = \text{n° di massa} = \text{n° neutroni} + \text{protoni} = \text{n° neutroni} + Z \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{n° protoni} = \text{n° elettroni} \\ \text{n° neutroni} = A - Z = N \end{array} \right.$$

$$Z = \text{n° di protoni} = \text{n° atomici} = \text{n° elettroni}$$

es: ${}^1_1\text{H} \rightarrow$ 1 protone, 1 elettrone, 0 neutroni

Il peso atomico relativo per ogni numero atomico esiste un solo elemento chimico
 Il numero di massa A può cambiare generando gli isotopi

- isotopi occupano lo stesso posto perché hanno stesse proprietà chimiche ma cambia il numero di massa, poiché cambia il numero di neutroni.

atomi che differiscono per il n° di neutroni. Hanno stesse p. chimiche poiché non cambia il numero di elettroni ma cambia la massa.

isotopi dell'idrogeno:

- ${}^1_1\text{H}$ idrogeno: 1 protone, 1 elettrone, 0 neutroni
- ${}^2_1\text{H}$ deuterio: 1 protone, 1 elettrone, 1 neutrone
- ${}^3_1\text{H}$ trizio: 1 protone, 1 elettrone, 2 neutroni

Il peso atomico (massa atomica relativa) = numero che indica quanto volte il peso dell'atomo di un elemento è maggiore rispetto $\frac{1}{12}$ del peso del ${}^{12}_6\text{C}$ (carbonio-12) \rightarrow massa più abbond.

$$1 \text{uma} = \frac{1}{12} \text{ massa dell'atomo di carbonio-12} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$$

rapporto tra la massa di un atomo dell'elemento in esame e la dodicesima parte della massa di un atomo dell'isotopo più abbondante del carbonio (carbonio-12)

es: P.A. azoto = 14 \Rightarrow 1 atomo di azoto pesa 14 uma = $14 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$

Il peso atomico riportato sulle tabelle dovrebbe, secondo la definizione, essere un numero intero. In realtà, il p.a. è espresso anche da una parte decimale, poiché il p.a. di ciascun elemento è ottenuto dalle medie di pesi atomici degli isotopi di quel elemento, tenendo anche conto dell'abbondanza relativa percentuale.

ciascun elemento ha un certo numero di isotopi \rightarrow gli isotopi si differenziano per il numero di neutroni \rightarrow al variare del numero di neutroni varia la massa del nucleo, dunque dell'atomo

gli isotopi di ogni elemento hanno una ^{abbondanza} percentuale, ovvero si è appurato che per ogni elemento ${}^n X$, esistono degli isotopi ${}^{n+k} X, {}^{n+z} X, \dots$, in percentuali note. Per esempio 80% ${}^{n+k} X, 20\% {}^{n+z} X$.

Questo significa che se si considerano 10.000 atomi dell'elemento X, 8000 saranno isotopi ${}^{n+k} X$ e 2000 saranno isotopi ${}^{n+z} X$.

Per questo motivo, il p.a. di ogni elemento tiene conto dell'abbondanza percentuale di ogni isotopo dell'elemento stesso.

es: Calcolare il P.A. del Cloro sapendo che in natura sono presenti i seguenti isotopi:
 $76\% \text{ } {}^{35}_{17}\text{Cl}$ e $24\% \text{ } {}^{37}_{17}\text{Cl}$

$$P.A. = \frac{35 \cdot 7600 + 37 \cdot 2400}{10.000} = 35,48$$

CONCLUSIONE: Il peso atomico di ogni elemento sarà dato dalla media dei pesi atomici dei suoi isotopi, pesati sulla base della loro abbondanza.

TAVOLA PERIODICA

elenco degli elementi in gruppi, in base alle caratteristiche fisiche e chimiche

1869 → Mendeleev: ordinò gli elementi secondo il peso atomico, suddividendoli in maniera opportuna in righe (periodi) e colonne (gruppi)

periodi = righe: gli elementi hanno una variazione ^{di alcune} delle proprietà ^{chimiche} fisiche, in maniera periodica

gruppi = colonne: gli elementi hanno stesse caratteristiche (tranne l'idrogeno)

I) metalli alcalini (tranne l'idrogeno) = est. reattivi, reagiscono anche con ossigeno e v. acqua

II) metalli alcalino-terrosi = meno reattivi dei precedenti
elementi di transizione = elementi ~~tra~~ da metalli a non metalli

alogeni = opposti agli alcalini

D) gas nobili (He) = "paura sotto il naso", non formano legami, sono inerti, non reagiscono con niente

elementi blocco f: serie dei lantanidi e serie degli attinidi

sono elementi esotici, sono elementi puri, hanno poche applicazioni, costano molto perché sono difficili da separare.

- serie dei lantanidi = hanno proprietà simili al lantanio (n° atomico 57) e dunque andrebbero sovrapposti a questo elemento

- serie degli attinidi = per il motivo precedenti, andrebbero sovrapposti all'Attinio

- distinzione della tavola periodica semplice:

① metalli:

p. fisiche = alta conducibilità termica ed elettrica (trasf. energia sotto forma di calore)

effetto termoelettrico = eliminano elettroni se ~~si~~ riscaldati

" fotoelettrico = eliminano elettroni se illuminati

duttili = capaci di essere ridotti sotto forma di fili

malleabili = capaci di essere ridotti in fogli sottili

luminescenza metallica

p. chimiche = danno ioni positivi (CATIONI)

reagendo con l'ossigeno formano ~~dei~~ ossidi delle basi

② non metalli = p. fisiche e chimiche opposte ai metalli

danno ioni negativi (ANIONI) e reagendo con l'ossigeno formano acidi

I metalli e i non metalli sono separati da una linea ^{delle} zig-zag (nessa o sono).
Alcuni elementi toccati da tale linea, hanno proprietà intermedie.

- legge periodica = la tavola degli elementi è detta periodica perché, lungo i periodi, alcune p. [→] fisiche e chimiche variano in maniera monotona.

Se consideriamo i primi 22 elementi (da idrogeno a titanio) = hanno un andamento periodico:

- temperatura di fusione

- temperatura di ebollizione

- valenza

Per queste proprietà si hanno delle variazioni crescenti, separate da variazioni decrescenti e poi l'andamento si ripete.

Adottando questa legge, Mendeleev ordinò gli elementi nella tavola periodica e arrivò a prevedere l'esistenza di elementi ancora non scoperti e perciò lasciò dei buchi nella tavola periodica.

Ad esempio, Mendeleev pensò un elemento che doveva avere le caratteristiche del germanio (scoperto dopo uno decimo di anni)

la legge periodica non vale per tutti gli elementi, se si considera il peso atomico.

Infeiti l'andamento sarebbe "più periodico" se si fosse invertito l'ordine di alcuni elementi.

(es: Potassio e Argon, nei primi 22 elementi)

MODELLO ATOMICO (E QUANTOMECCANICO)*

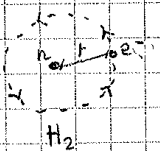
(solo per l'atomo di idrogeno)

- Bohr: il modello atomico serve per descrivere il comportamento degli elettroni, che poiché occupando le parti esterne di un atomo, sono utili per analizzare le proprietà dell'atomo stesso.

ipotesi di Bohr: il nucleo è paragonato al sole, gli elettroni ai pianeti
gli elettroni occupano delle orbite e non cambiano i suoi valori di energia e velocità
orbite stazionarie (vale l'ipotesi di Bohr*)

ORBITE = qualcosa di deterministico, visto che in ogni istante si conoscono posizione e velocità

ORBITALE = qualcosa di indeterministico,



forza centripeta = attrazione elettrica (legge di Coulomb)

$$\frac{mv^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2}$$

(dati ricavati dall'atomo di idrogeno)

momento angolare

Approfondimento: * ipotesi quantistica di Bohr = $(mv)r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$ costante di Planck = $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
→ su ogni orbita c'è energia diversa ←

$$E_{TOT} = E_c + E_p$$

l'elettrone deve vincere la forza magnetica poiché non è libero di muoversi nello spazio ma è attratto dal campo magnetico del nucleo (energia potenziale)

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$ → energia cinetica dell'elettrone che si muove sul campo elettrico penetrato dal nucleo

$E_p = -k \frac{e^2}{r}$ → energia potenziale

Dall'ipotesi di Bohr deriva che $r = \frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} (5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m})^2$ deriva dalla costante dipende dall'orbita

Poiché l'elettrone tende ad occupare l'orbita più vicina al nucleo, il raggio della prima orbita con $n=1$ è $5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,5 \text{ \AA}$ ($1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$)

Se $n=2 \Rightarrow r = 4 \cdot 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

n = numero quantico principale

Se $n=3 \Rightarrow r = 9 \cdot 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

$n = 1, 2, 3, \dots \quad n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$

- possiamo distinguere due casi, dipendenti dalla distanza dell'elettrone dal nucleo:

① stato fondamentale: l'elettrone si trova sull'orbita con $n=1$, più vicina al nucleo (em. min)

② stato eccitato: l'elettrone assorbe energia sotto forma di onda elettromagnetica e fa un salto quantico, aumentando la sua distanza dal nucleo, finché, emettendo energia verso l'esterno (emissione di luce), torna nel suo stato fondamentale

$$\Delta E \text{ da orbita} = \Delta E \text{ emessa (per l'atomo di idrogeno)}$$

Conclusione: l'energia è quantizzata = numeri fissi interi → FOTONE = onda
l'energia elettromagnetica è quantificata, → quanti di radiazione

- Planck = il trasporto di energia è perso (quanto) ed è proporzionale alle frequenze della radiazione.

$\Delta E \Rightarrow$ energia che trasporta un fotone = $h \nu$ → frequenza (cicli al secondo) Hz

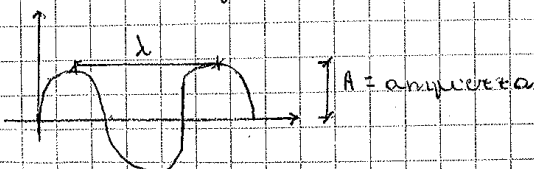
costante di Planck = l'energia viene trasportata dalle radiazioni elettromagnetiche in quantità fisse e costanti, detti quanti

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad c = \text{velocità della luce} = 300.000 \text{ km/s}$$

λ = lunghezza d'onda

lunghezza d'onda visibile all'occhio umano = $390 - 760 \text{ nm}$

raggi γ / raggi X / ultravioletto / visibile / infrarosso / microonde / onde radio



Quindi l'elettrone risulta descritto da ψ onda di probabilità
 Funzione d'onda $\psi \rightarrow$ soluzioni d'onda ψ che descrivono il comportamento degli elettroni.

ORBITALE = identificato da numeri quantici \rightarrow coeff. utili a definire la funzione ψ
 $n =$ numero quantico principale
 $l =$ " " secondario o azimuthale } ψ_{nlm}
 $m =$ " " magnetico
 $s =$ " " di spin $= \pm \frac{1}{2}$ * N.B. energia bassa se $n=1$.
 Aumenta n , aumenta l'energia, aumenta la distanza

$n \geq 1$
 $l \leq n-1$
 $-l \leq m \leq l$
 $s = \pm \frac{1}{2}$
 sufficienti per descrivere un orbitale

esempio:
 $n=3 \Rightarrow l \leq n-1 = 2$

$l=0 \Rightarrow m=0$
 $l=1 \Rightarrow -1 \leq m \leq 1$
 $l=2 \Rightarrow -2 \leq m \leq 2$

ψ_{300}
 ψ_{31-1}
 ψ_{310}
 ψ_{311}
 ψ_{32-2}
 ψ_{32-1}
 ψ_{320}
 ψ_{321}
 ψ_{322}
 per $n=3$, siamo in grado di definire 9 (3^2) orbitali
 N.B. in tavola periodica
 $n_{max} = 7$ (= periodi)
 $l_{max} = 3$ (s, p, d, f)
 $m_{max} = l_{max} = 3$

$n=2 \Rightarrow l \leq n-1 = 1$
 $l=0 \Rightarrow m=0$
 $l=1 \Rightarrow -1 \leq m \leq 1$

ψ_{200}
 ψ_{21-1}
 ψ_{210}
 ψ_{211}
 per $n=2$ siamo in grado di definire 4 orbitali

$n=1 \Rightarrow l \leq n-1 = 0 \Rightarrow m=0$

ψ_{100} per $n=1$, siamo in grado di definire 1 orbitale

Conclusioni: assegnato $n \geq 1$ e $n \in \mathbb{N}$, siamo in grado di definire n^2 orbitali.
 ogni elettrone è reso descritto da 4 numeri, di cui 3 primi e tre descrivono l'orbitale (n, l, m):

- n = definisce l'energia dell'orbitale (e la distanza dal nucleo) \rightarrow (idea)
- l = completa l'indicazione dell'energia dell'orbitale e definisce generalmente la forma dell'orbitale stesso
- m = precisa l'orientazione dell'orbitale nello spazio (quant'orbitali ci hanno)
- s = indica il senso di rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse.

Secondo la teoria della meccanica quantistica, l'elettrone è considerato un'onda e quindi non gira attorno a se stesso.
 Il numero quantico di spin descrive il comportamento di ogni elettrone, visto che ogni orbitale descrive il comportamento di due elettroni

Il modello quantomeccanico descrive quindi il comportamento degli elettroni con le funzioni d'onda (le soluzioni dell'eq. d'onda sono infinite)*

$|\psi|^2 \rightarrow$ probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto di spazio
 varia in funzione della distanza dal nucleo
 quadrato del modulo della funzione d'onda

In particolare si ha: $\psi^2 dV =$ probabilità che ha l'elettrone di trovarsi nell'elemento infinitesimo di volume dV
 densità di probabilità

$0 \leq \psi^2 \leq 1$
 (significato fisico)
 $\psi =$ le soluzioni affinché sia un'autofunzione
 ① deve essere ad un solo valore, continue e finite in ogni punto dello spazio
 ② all'infinito, devono tendere a zero

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA principio di Aufbau = gli elettroni vengono assegnati all'orbitale partendo da quello a più bassa energia

indicare la sistemazione degli elettroni nei vari orbitali secondo le regole di:

- Pauli (principio di esclusione): in ogni atomo ogni elettrone deve avere una serie unica di numeri quantici

- in un atomo, 2 elettroni devono differire di almeno un numero quantico l, m, s
- ogni orbitale contiene 2 elettroni antiparalleli (numero quantico di spin $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$)

- Hund: se gli orbitali sono degeneri (hanno stessa energia), gli elettroni si distribuiscono in modo da occupare il numero massimo di orbitali.*

- saturati (orbitali) = orbitali che contengono 2 elettroni
- spaiati (elettroni) = gli elettroni presenti da soli in un orbitale (orbitale semipieno)

la configurazione elettronica è soprattutto basata sul concetto di energia degli orbitali, strettamente legata al numero quantico principale.

A parità di numero quantico principale, l'energia dipende dal numero quantico secondario l .

In presenza di più elettroni infatti, occorre considerare, oltre alle forze attrattive tra elettroni e nucleo, le forze repulsive tra i vari elettroni.

A parità di n si ha un aumento di energia nell'ordine $s < p < d < f$, poiché, avendo forme differenti, gli orbitali risentono in modo diverso di questi effetti.

- regola " $n+l$ ": serve per verificare l'ordine relativo alle energie tra i vari livelli; i livelli più stabili in un atomo allo stato fondamentale, ovvero atomo \neq isolato con contenuto di energia minima a temperatura e pressione ambiente e in assenza di campi elettrici o magnetici, sono quelli che hanno $n+l$ minore. A parità di $n+l$ risultano più stabili quelli con il valore di n minore.

esempio: ordinare secondo l'ordine crescente gli orbitali $3d, 3f, 4p$

$$3d \rightarrow n=3 \rightarrow n+l=5$$

$$l=2$$

$$3f \rightarrow n=3 \rightarrow n+l=6 \quad \text{quindi: } 3d < 4p < 3f$$

$$l=3$$

$$4p \rightarrow n=4 \rightarrow n+l=5$$

$$l=1$$

Schema per verificare l'ordine di energia degli orbitali

1s			
2s	2p		
3s	3p	3d	
4s	4p	4d	4f
5s	5p	5d	5f
6s	6p	6d	6f

* quando si assegnano elettroni ad orbiti degeneri riempire in modo casuale con i due di spin degli elettroni deve essere minimo

Applicando la regola $n+l$, l'ordine energetico degli orbitali è il seguente:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 5f < 6d < 6f$$

Per con la configurazione elettronica, si usano le regole come scritte; le eccezioni dipendono da fattori riconducibili alle sottili interazioni che dipendono dagli elementi.

NONENCLATURA

- dare nome ad una formula che rappresenta un composto e viceversa.
- **composto**: combinazione di due o più elementi (composti binari ternari, ...). Ogni composto è rappresentabile con una formula bruta e una formula di struttura.
- **composti con l'ossigeno**: ossidi (base) o acidi (acidi)
- **n° di valenza**: n° di legami che un elemento forma abitualmente
n° di legami che un atomo di un dato elemento è in grado di dare con altri elementi.
- n° di valenza = n° elettroni esterni che l'atomo acquisisce, cede o condivide con gli atomi a cui si lega
- n° di valenza \neq n° di ossidazione (N.O) = carica elettrica effettiva che quell'elemento ha in un composto

Tipi di nomenclatura: **tradizionale** = tenendo conto della valenza.

suffissi: -oso: valenza minore

-ico: valenza maggiore

prefissi: ipo-: valenza minore

per-: valenza maggiore

Se le valenze sono 2, si utilizzano solo i suffissi, se le valenze sono h, si usano i suffissi, combinati con i prefissi. es: valenza 1, 3, 5, 7

1: ipo-oso

3: per-oso

5: -ico

7: per-ico

nomenclatura IUPAC = aggiungere i prefissi in base al numero con cui compare l'atomo
 $X_5 Y_2$ = bi-Y di penta-X

N.B.: sia per la nomenclatura tradizionale che IUPAC, nella formula si scrive prima l'elemento più a SX nella tavola periodica, ovvero quello meno elettronegativo.

- **notazione di Stock** = indicare la valenza dell'atomo con un numero romano, inserito in una parentesi tonda

• **es: composti con l'ossigeno**

OSSIGENO $\left\{ \begin{array}{l} + \text{metallo} = \text{ossido basico} = \text{ossido di...} \\ \text{CaO, K}_2\text{O, Na}_2\text{O, ...} \\ + \text{non metallo} = \text{ossido acido} = \text{anidride} \\ \text{CO}_2, \text{Cl}_2\text{O, ...} \end{array} \right.$

formula generale di un ossido: $X_n O_m$ dove X = elemento

n = n° valenza dell'ossigeno

O = ossigeno

m = n° valenza dell'elemento

RICORSA

- n° di valenza: gli elementi del primo gruppo hanno valenza 1, tranne l'idrogeno (1, -1)
- gli elementi del 2° gruppo hanno valenza 2
- gli elementi del 3° gruppo (elementi di transizione) e del 13° gruppo (3° gruppo contato senza gli elementi di transizione) hanno valenza 3, tranne Ga, Tl (3, 1)
- i gas nobili non hanno valenza (non si legano con nessun elemento)
- l'ossigeno ha n° di valenza -2, -1
- gli alogeni hanno valenza -1, tranne cloro, bromo e iodio (7, 5, 3, 1, -1) e sodio (7, 5, 1, -1)

• composti con l'idrogeno: \rightarrow (Se, Te)
 + alogeni o zolfo = composto acido \rightarrow IDRACIDO. l'idrogeno è il meno elettroneg.
 IDROGENO + altri elementi = composto basico \rightarrow IDRURO. l'idrogeno è il più elettronegativo

RICORDA: l'idrogeno è l'elemento più elettronegativo, dopo il zolfo e gli alogeni (e altri elementi poco noti)

- idracidi = acido + radice dell'elemento + (-idrico) \rightarrow n. tradizionale
 radice dell'elemento + (-uro) + idrogeno \rightarrow n. IUPAC

l'idrogeno, essendo il meno elettronegativo, viene scritto primo.
 Tutti gli alogeni hanno valenza I, mentre il zolfo ha valenza II; l'idrogeno ha valenza I

Formula	Nomenclatura tradizionale	- IUPAC
HF	acido fluoridrico	fluoruro di idrogeno
HCl	" cloridrico	cloruro "
HBr	" bromidrico	bromuro "
HI	" iodidrico	ioduro "
H ₂ S	" solfidrico	solfuro "

- idruro = metallo + H \rightarrow idruro salini (idruro di...)
 non metallo + H \rightarrow idruro covalenti (nomi particolari)

l'idrogeno, essendo il più elettronegativo, viene scritto dopo.

Formula	Nomenclatura tradizionale	- IUPAC	
H ₂ , NaH ₂	idruro di sodio	"	} idruro salini (idruro metallici)
LiH	" di litio	"	
AlH ₃	" di alluminio	tridruro di alluminio	
NH ₃	ammoniaca	tridruro di azoto (III)	} idruro covalenti (non metallici)
PH ₃	fosfina	" di fosforo (III)	
AsH ₃	arsina	" di arsenico (III)	
CH ₄	metano	tetraidruro di carbonio	
SiH ₄	silano	tetraidruro di silicio (IV)	

Tra gli idracidi, c'è un composto non binario: HCN = acido cianidrico \rightarrow n. tradizionale
 cianuro di idrogeno \rightarrow n. IUPAC

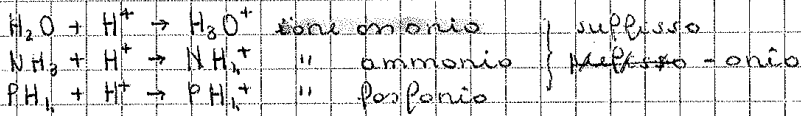
• composti ternari

ACQUA $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ossidi basici} \rightarrow \text{IDROSSIDI} \\ + \text{anidi acidi (anidridi)} \rightarrow \text{OSSIDICI} \end{array} \right.$ AEPH = composti contenenti da almeno due idrogeni sostituibili da metalli \rightarrow SALE

- idrossidi = ossidi basici + acqua = (metallo + ossigeno) + idrogeno = Me(OH)_n
 OH⁻ = idrossido con n.o = -1
 Il metallo ha ione positivo (n). Se ha più valenze si usano i suffissi e/o prefissi usati per gli ossidi
 nomenclatura tradizionale: idrossido di - (metallo) ipso - oso, - oso, - oso, per - oso
 IUPAC: idrossido di - (metallo) valenza bassa, " / alta

la nomenclatura IUPAC, aggiunge alla parola idrossido un opportuno prefisso moltiplicativo.

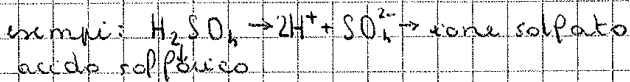
OH⁻ (ioni idrossido) \Rightarrow idrossidi = metallo + ioni idrossido
 carica negativa -1, n.o = -1



anioni: anidridi e acidi in acqua liberano ioni negativi. In particolare gli acidi (non m.) liberano ioni idrogeni H^+

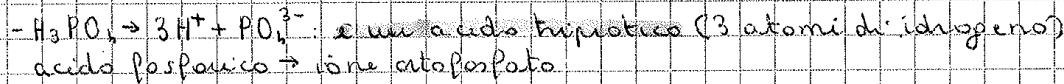
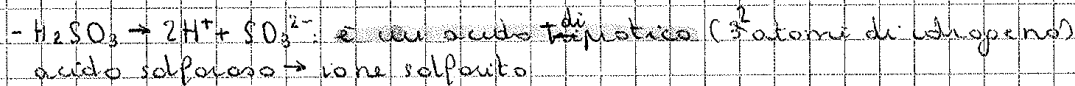
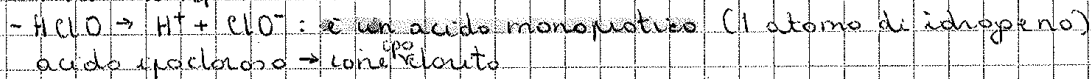
Per la nomenclatura, il suffisso da utilizzare per gli ioni di questo tipo dipendono dal suffisso degli acidi che formano

-idrico -ico } suffisso per lo ione
 -oso -ato }
 -oso -ito }

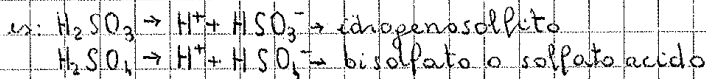


N.B. gli acidi si suddividono in base al numero di atomi di idrogeno che possono essere liberati, quindi in base al numero di ioni H^+ che possono liberare. Tolti questi ioni, rimane una ione negativo con carica uguale al numero di H^+ eliminati

Altre esempi:

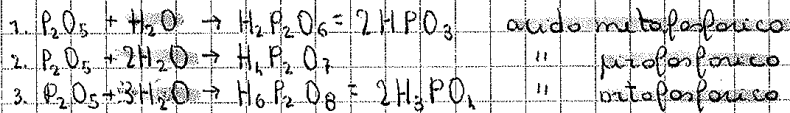


RICORDA: non è detto che gli acidi con più di un atomo di idrogeno liberano tutti gli H^+ . Può succedere che rimane un anione contenente ancora atomi di idrogeno.



- eccezioni come già detto: ossiacidi = anidridi + acqua

In base alle molecole d'acqua, si possono ottenere diversi tipi di ossiacidi, data la stessa anidride. Esempio: consideriamo l'anidride fosforica P_2O_5 . Stessa cosa per B, As, Si



• sali binari

metallo + non metallo (si legge prima il non metallo ^{+uro} e poi il metallo ^{+uro/oso})

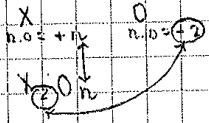
Formula	Nomenclatura tradizionale	IUPAC
NaCl	cloruro di sodio	=
NaS	cloruro solforato di sodio	=
CuI	ioduro rameoso	ioduro di rame
CuI ₂	ioduro rameico	diioduro di rame
SnCl ₂	cloruro stannoso	dicloruro di stagno
SnCl ₄	cloruro stannico	tetracloruro di stagno

Ricapitolando: dal nome alla formula

• Nomenclatura tradizionale:

- ossidi basici = ossigeno + metallo

il n.o dell'ossigeno è -2, perciò si ricava il n.o del metallo



in presenza di prefissi ipo- e per- e suffissi -oso e -oso si prendono gli opposti n.o.

Ricorda le eccezioni!

- ossidi acidi = ossigeno + non metallo

anidride (non metallo) -ico. Per gli elementi con più numeri di ossidazione si usano sempre il suffisso -oso e il prefisso ipo- e per.

Ricorda le eccezioni!

(si vede su

- idruri = metallo + idrogeno

- idruri covalenti → imparare a memoria

- idruri salini: XH_n dove n.o. è il numero di ossidazione del metallo
in base al n.o. si usano i suffissi -ico/oso

metano	CH_4
ammmoniaca	NH_3
fosfina	PH_3
silano	SiH_4

- alogenuri = alogeni + idrogeno

AxH_n dove Ax è un alogeno o zolfo e n.o. è il loro n. ossidazione (sempre 1, tranne per S = 2)
usare il suffisso -idrico (es: acido solfidrico)

- idrossidi = metallo + ione idrossido

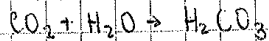
$X(OH)_n$ dove n.o. è il n. di ossidazione del metallo

il suffisso -oso/-oso si comporta come di utilizzare il giusto n.o. per il metallo

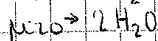
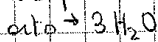
- ossiacidi = HYO → idrogeno + non metallo + ossigeno

Per scrivere la formula ricordarsi che gli ossiacidi si ottengono dalle anidridi + acqua.

es: anidride carbonica → acido carbonico



RICORDA: acido orto, piro e meta si ottengono rispettivamente aggiungendo 3, 2, 1 molecole d'acqua all'anidride



← solo per P, B, As, Si

- sali binari = metallo + non metallo (si legge al contrario, aggiungendo al non metallo il suffisso -uro)

Il n.o. va ricavato tenendo presente che gli alogeni hanno numero -1 e lo zolfo -2.

- sali ternari = 1) riconoscere l'acido da cui deriva

2) ricavare il numero di ossidazione dell'anione poliatomico, usando che questo sarà uguale al numero di atomi di idrogeno tolti (con il segno -)

3) sostituire l'idrogeno con il metallo considerato

4) aggiungere i numeri di ossidazione tenendo presente che l'anione poliatomico va considerato come se fosse un solo atomo

acido-sali

-oso	-ito
-ico	-ato

$$\begin{matrix} H_2CO_3 \rightarrow CO_3^{2-} & n.o. = -2 \\ HNO_3 \rightarrow NO_3^- & n.o. = -1 \\ H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} & n.o. = -2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H_2CO_3 \rightarrow AlCO_3 \\ HNO_3 \rightarrow FeNO_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H_2CO_3 \rightarrow CO_3^{2-} \\ AlCO_3 \\ \downarrow \\ Al_2(CO_3)_3 \end{matrix}$$

- **raggio atomico** = grandezza di conversione che è in relazione con il confine dell'atomo e aumenta lungo il gruppo e diminuisce lungo il periodo

Perché aumenta lungo un gruppo? Perché aumenta la carica nucleare, \Rightarrow aumenta il numero quantico, aumenta quindi la distanza dal nucleo e gli e⁻ sono attratti

Perché diminuisce lungo il periodo? Aumenta il n° di elettroni e protoni si accresce di carica positiva del nucleo, esercita più attrazione sugli elettroni che si avvicinano al nucleo

I raggi atomici si misurano in picometri: $1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

- **raggi ionici** = dipendono dalla C.E. e dalla carica elettrica dello ione.
 - i cationi hanno raggio minore rispetto ai rispettivi atomi neutri perché il nucleo esercita un'attrazione maggiore
 - gli anioni hanno raggio maggiore rispetto ai rispettivi atomi neutri perché vi è un aumento delle repulsioni interelettroniche

Quindi:

→ aumenta e. i. e aff. elettronica
 diminuisce raggio atomico
 diminuisce carattere metallico

↓ diminuisce e. i. e aff. elettronica
 aumenta raggio atomico
 aumenta il carattere metallico

- **legame ionico** = assenza cationi e anioni, non tra atomi
 è basato sull'interazione elettrostatica tra cariche opposte

tipico dei sali

↓
Legge di Coulomb = forza esercitata dal campo elettrico su una carica
 non ha senso parlare di elettronegatività elettronica

- è repulsiva nel caso in cui le cariche hanno stesso segno
 - è attrattiva se le cariche hanno segno opposto

• **polare** = il baricentro delle cariche positive risiede in una zona di spazio diversa dal baricentro delle cariche negative

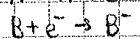
• **numero di coordinazione** = max numero di ioni di segno opposto che un dato ione può legare a sé (numero di ioni di segno opposto che circondano lo ione (con il legante))

• **legame non direzionale** = il legame si forma indipendentemente dalla direzione da cui uno ione si avvicina ad un altro

• **energia reticolare*** = le specie ioniche legate da un legame ionico danno origine a sostanze allo stato solido formate da un reticolo ordinato di ioni di segno opposto

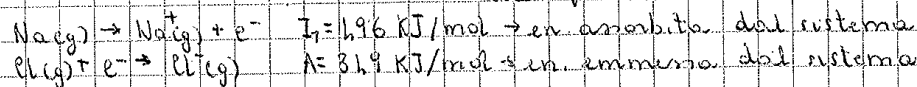
Anche un legame ionico ogni volta che un atomo ha bassa energia di ionizzazione e l'altro ha alta affinità elettronica → indicatori della probabilità di formazione di l.i.

Schematizzazione legame ionico:



esempio: Na → C.E.: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ → tendenza a perdere un elettrone | regola dell'ottetto
 Cl → C.E.: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ → tendenza ad acquisizione un e⁻

Si considerano Na e Cl **gassosi** = stato più vicino alla situazione di "atomo isolato nel suo stato fondamentale"



$A < I_1$ → **energia reticolare** = -765 kJ/mol en. emessa = **energia reticolare**
 Na⁺ e Cl⁻ non legati = 147 kJ/mol → sistema meno stabile
 sistema più stabile → Na⁺ e Cl⁻ legati = -618 kJ/mol

Aumentando il n° di legami, l'interazione tra gli atomi aumenta e la molecola \rightarrow si stabilizza.

- caratteristiche legami covalenti omopolari
 - neutro = carica totale nulla
 - direzionale = è importante la direzione di avvicinamento*
 - apolare = bicentrico + = bicentrico -

* direzionale = pu avere un massimo ricoprimto, gli atomi dovranno porsi in particolari posizioni relative l'uno rispetto all'altro

angolo di legame = particolari valori che dovranno essere gli orbitali

- elettronegatività = tendenza di un atomo ad attrarre a se gli elettroni che partecipa con un altro atomo

• Mulliken = $\frac{I_1 + |A|}{2} \rightarrow$ media aritmetica di en di 1° ionizzazione e affinità elettronica

• Pauling = $X_A - X_B = 0,208 \cdot \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}}$

X_A = elettronegatività di A	} (per legami)
X_B = " di B	
E_{AB} = energia del legame A-B	
E_{AA} = " " A-A	
E_{BB} = " " B-B	

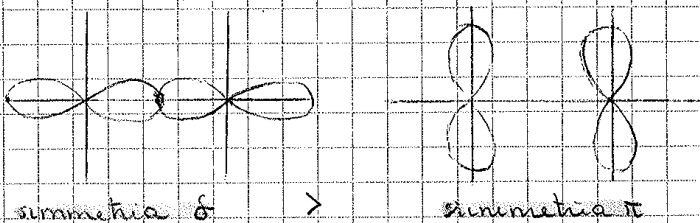
caratteristiche elettronegatività:

- no dato sperimentale bensì ottenuto tramite combinazione di dati sperimentali
- ha senso solo per il legame covalente
- i gas nobili non hanno elettronegatività
- tende a aumentare lungo il periodo, diminuisce lungo il gruppo*
- maggiore è la differenza di elettronegatività, maggiore è il carattere polare del legame che si instaura (oppo al legame)

Elettronegatività < 0,4 \rightarrow legame omopolare
 = 0,4 - 1,90 \rightarrow " polare covalente
 > 1,9 \rightarrow ionico

* l'andamento della elettronegatività nella tavola periodica è spiegabile dall'andamento del raggio atomico, ovvero, diminuendo il raggio, gli elettroni sentono di più l'attrazione del nucleo.

Nei legami covalenti omopolari possono presentarsi 2 tipi di sovrapposizioni di orbitali:



poiché dato che la superficie di sovrapposizione si dà informazioni sulla forza di legame, può dedursi che in una simmetria σ , la forza di legame sarà maggiore che in una simmetria π .

- polarità della molecola = all'aumentare della differenza di elettronegatività, aumenta la polarità della molecola

Una molecola può avere legami polari ma essere una molecola omopolare, infatti se i legami polari sono simmetricamente distribuiti e si annullano reciprocamente e la molecola è omopolare

• dipoli elettrici = sistema elettricamente neutro formato da due cariche opposte, situate ad una certa distanza

momento polare = $\mu = |q| \cdot d \rightarrow$ distanza (Cm oppure Debye = $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m)

quandora vettoriale

es: ibridazione sp^2

$BH_3 \rightarrow$ idruro di boro o borano

$B \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^1$

1s 2s 2p 1s 2s 2p

① cambio configurazione: $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow$ 3 orbitali riempiti

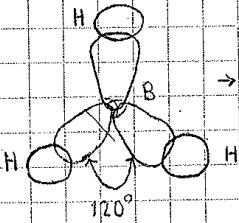
1 elettrone è promosso dall'orbitale 2s all'orbitale 2p

② combinazione lineare degli orbitali: $\psi_1^* = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3$

③ considero tre orbitali ψ^* a più

bassa energia

$$\begin{aligned} \psi_2^* &= \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 \\ \psi_3^* &= \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 \\ \psi_4^* &= \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 \end{aligned}$$



\rightarrow molecola dell'idruro di boro = 3 legami B-H uguali a 120° l'uno dall'altro

es: ibridazione sp^3

$CH_4 \rightarrow$ metano

$C \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$

1s 2s 2p 1s 2s 2p

① cambio configurazione: $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow$ 4 orbitali riempiti

1 elettrone è promosso da 2s a $2p_z$

② combinazione lineare degli orbitali: $\psi_1^* = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$

③ considero 4 orbitali ψ^* a più

bassa energia

$$\begin{aligned} \psi_2^* &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 \\ \psi_3^* &= \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 + \psi_4 \\ \psi_4^* &= \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 \\ \psi_5^* &= \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 \end{aligned}$$

molecola del metano = 4 legami C-H, uguali & a 109° l'uno dall'altro

in generale

sia AB_n una molecola o ione

- $\left\{ \begin{aligned} AB_2 &= \text{ibridazione } sp \rightarrow \text{forma lineare con angolo di leg} = 180^\circ \\ AB_3 &= \text{ibridazione } sp^2 \rightarrow \text{ " triangolare planare, ang} = 120^\circ \\ AB_4 &= \text{ibridazione } sp^3 \rightarrow \text{ " tetraedica con ang} = 109,28^\circ \end{aligned} \right.$

- ibridazioni in presenza di doppietti elettronici di non legame:

in questi casi si hanno delle deformazioni più quanto riguarda la forma delle molecole

• $NH_3 =$ ammoniaca

$N \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^3$

1s 2s 2p

① cambio configurazione: $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow$ 3 orbitali riempiti + 1 orbitale pieno

forma tetraedica con $\alpha = 109^\circ \leftarrow$ ibridazione $sp^3 \leftarrow$ 4 orbitali atomici = 4 orbitali ibridi

una porzione è occupata da doppietti elettronici di non legame \rightarrow alta densità elettronica
la carica negativa generata dalla coppia di elettroni chiude il legame da 109° a 107°

repulsione elettronica \rightarrow fenomeno coulombiano

effetto ombrello

• $H_2O =$ acqua

$O \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$

1s 2s 2p

① non cambio configurazione: $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \rightarrow$ 2 orbitali riempiti + 2 orbitali pieni

forma tetraedica con $\alpha = 109^\circ \leftarrow$ ibridazione $sp^3 \leftarrow$ 4 orbitali atomici = 4 orbitali ibridi

due orbitali ibridi sono occupati da doppietti elettronici di non legame

la carica negativa generata dalle coppie di elettroni chiude il legame da 109° a 104°

N.B: potrebbe anche succedere che l'angolo di legame tende ad aprirsi a causa dell'effetto attrattivo di un elemento con alta elettronegatività

comb. lineari di orbitali atomici

- teoria degli orbitali molecolari: calcolo dell'energia delle molecole e degli ioni e del loro comportamento magnetico.
- la molecola è vista come un unico atomo con un unico nucleo
- gli elettroni vengono descritti da orbitali molecolari che tengono conto delle caratteristiche del sistema molecolare
- difetti: complessità di calcoli \rightarrow soluzioni IAO*
non cognizione del legame direzionale tra due atomi

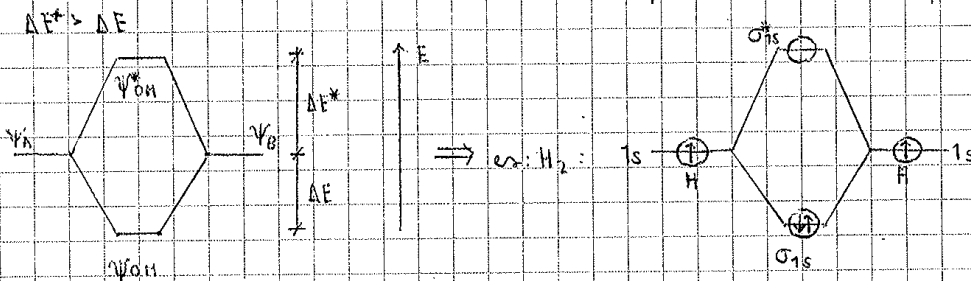
I.A.O. = linear combination of atomic orbitals (combinazione lineare degli orbitali atomici)
 - sistema semplificato
 - considero ogni orbitale molecolare Ψ come combinazione lineare dei due orbitali atomici a energia più vicina

es: se la molecola è biatomica: $\Psi_{OH} = \Psi_A + \Psi_B \rightarrow$ combinazione somma

$\Psi_{OH}^* = \Psi_A - \Psi_B \rightarrow$ differenza

Ψ_{OH} = orbitali molecolari leganti = energia inferiore a quella degli orbitali atomici di partenza $\Delta E = E_{\Psi_{OH}} - E_A$

Ψ_{OH}^* = orbitali molecolari antileganti = energia superiore a quella degli orbitali atomici di partenza $\Delta E^* = E_{\Psi_{OH}^*} - E_A$



se la molecola è poliatomica il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari si ottiene seguendo le stesse regole della coulizzazione elettronica:

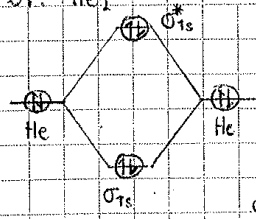
Regole:

- si riempiono prima quelli ad energia minore (i più stabili)
- in un orbitale molecolare stanno max 2 elettroni con spin opposto (regola di Pauli)
- se esistono orbitali degeneri, gli elettroni tendono ad occuparli singolarmente (Cr di Hund)

ordine di legame: $OL = \frac{1}{2} (n^{\circ} \text{elettroni orbitali molecolari leganti} - n^{\circ} \text{e. OM anti leganti})$

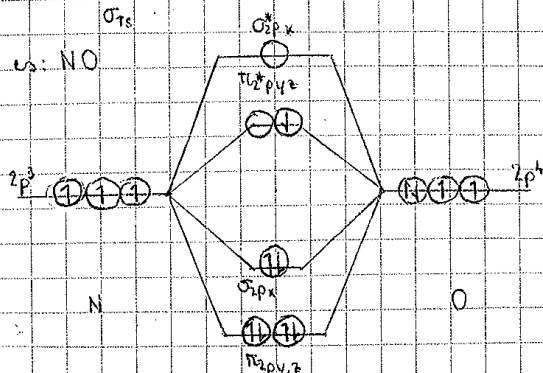
da una misura della stabilità della specie \rightarrow esiste se gli elettroni di OM leganti $>$ e OM anti leganti
 se $OL = 0$ non si ha nessuna specie stabile \rightarrow ovvero $OL > 0 \rightarrow$ molecola esiste ed è stabile

es: He_2 $OL = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0 \rightarrow$ la molecola He_2 non esiste



nell'esempio di H_2 $OL = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1 > 0 \rightarrow$ la molecola H_2 esiste ed è stabile

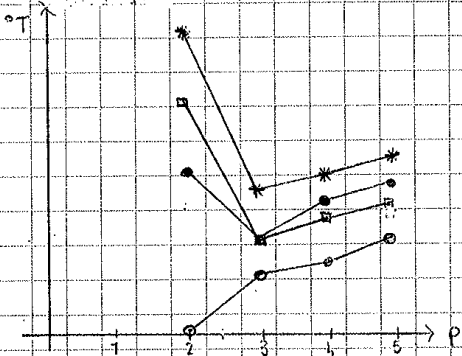
es: NO



$OL = \frac{1}{2} (6 - 1) = 2,5 > 0 \rightarrow$ la molecola NO esiste ed è stabile

gli orbitali π non sono riportati

σ_{1s}^* , σ_{1s} , σ_{2s}^* , σ_{2s}



T = temperatura di ebollizione
P = pressione

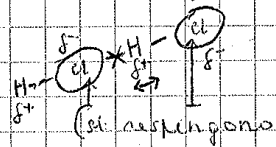
- * gruppo VI B: $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$
- " VII B: $HF - HCl - HBr - HI$ ← idroacidi
- " V B: $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$ ← idruri
- " IV B: $CH_4 - SiH_4 - GeH_4 - SnH_4$

hanno una temperatura di ebollizione maggiore rispetto a quella degli altri idruri + energia per rompere il legame intermolecolare

CH₄
no legame idrogeno perché la differenza di elettronegatività non è sufficiente

HCl
no legame idrogeno perché il ha grandi dimensioni rispetto (H) non riesce ad avvicinarsi sufficientemente per instaurare un'interazione sufficientemente forte, perché più forte è la repulsione tra i due atomi di Cl

A-H...B → B è ad un'altra molecola ⇒ leg. intermolecolare
B è alla stessa molecola ⇒ leg. intramolecolare



no legame a idrogeno nell'acqua
causa di particolari proprietà all'acqua

VALORE SPECIFICO DEL GAS

- definizione generale → definizione applicata ai gas
- $c_p = p. cost.$, $c_v = vol. cost.$

$c_p > c_v$ perché il gas, dilatandosi a pressione costante, compie un lavoro (lavoro di espansione)

$c_p = Q + L \Rightarrow c_p - c_v = Q + L - Q = L = \text{lavoro di espansione}$
 $c_v = Q \quad L > 0$



apparecchio idoneo a tenuta di gas

F = peso dei pesi posti sul coperchio + peso del coperchio

$L = F \cdot \Delta l$

iscaldando il contenitore a $p = cost$

aumenta l'energia cinetica delle particelle → compiono un lavoro meccanico di espansione

$L = F \cdot \Delta l = F \cdot S \cdot \Delta l = (P \cdot A) \cdot \Delta l \rightarrow \text{lavoro di espansione a pressione costante}$

Lavoro di espansione di un gas ideale:

$L = P \Delta V = P(RnT_2 - nRT_1) = nRT$

Se $\Delta T = 1$ e $n = \text{moli contenute in un g}$ ⇒ lavoro specifico di espansione L!

lavoro riferito all'aumento di 1 g di gas a seguito dell'aumento di 1°C ← $L = c_p - c_v$

Se infine $n=1$ e $\Delta T=1 \Rightarrow C_{mol, P} - C_{mol, V} = R = 1,987 \dots$

SOSTANZE ALLO STATO GASSOSO

insieme di particelle dotate di massa e volume, confinate in uno spazio ampio ma limitato, aventi un'elevata energia che li fa muovere ad una certa velocità

- molecole ad alta energia cinetica \Rightarrow alta velocità
 - legami intermolecolari \Rightarrow legami deboli \Rightarrow influenzano poco il comportamento delle particelle
 - grandi distanze tra le molecole
 - variabili di un sistema gassoso:
 - volume
 - pressione
 - temperatura
 - n° moli
- $R \rightarrow T$ se $P \downarrow$
temp $>$ temp liquefazione

gas ideali:

- ① dimensioni puntiformi \rightarrow volume delle particelle Nullo
- ② interazioni molecolari nulle \rightarrow forze di legame nulla

gas reale \rightarrow gas perfetto se: pressione bassa < 10 atm
 $T > T$ di liquefazione (alcuni es:

- $N_2 = -196^\circ C$
- $CO_2 = -79^\circ C$
- $O_2 = -183^\circ C$

liquefazione: passaggio di stato gas \rightarrow liquido
 - si ha una cessione di calore \rightarrow trasformazione esotermica (vedi termodinamica)
 - al di sotto della temperatura critica, un gas viene liquefatto per compressione
 - al di sopra della temperatura critica, la sostanza esiste solo allo stato gassoso indipendentemente dalla pressione applicata
 T_c critica \rightarrow gas
 T_c critica \rightarrow vapor

- condizioni standard = 1 atm - 298 K = 25°C
- condizioni normali = 1 atm - 0°C = 273 K

$P_1 V_1 = P_2 V_2$

eq. di stato per gas ideale: $PV = nRT$ \rightarrow P = pressione [atm] \leftarrow legge di Boyle* (legge dell'isot)
 V = volume [L]
 n = n° mol [mol]
 $R =$ costante [atm·L/mol·K]
 T = temperatur [K]

considero un gas in condizioni nor: 1 atm - 273 K
 considero una mole di gas $\Rightarrow n=1$ mol
 $V = 22,414 \text{ L} \Rightarrow R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 0,0821 \text{ L atm/mol} \cdot K = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot K = 8,31 \text{ J/mol} \cdot K$

R = costante universale dei gas
 energia riferita a un numero di moli di gas e ad una temperatura assoluta
 $R = \frac{P \cdot V}{n \cdot R} = \frac{(\text{atm} \cdot \text{lunghezza}^2) \cdot \text{lunghezza}^3}{\text{mol} \cdot \text{temperatura}} = \frac{\text{energia}}{\text{mol} \cdot \text{temperatura}}$

- condizioni standard $\Rightarrow R = 0,0821 \text{ L atm/mol} \cdot K$
- esp. di Jancelli $\Rightarrow 8,31 \text{ J/mol} \cdot K$ (considerando la formula $R = (h \cdot g \cdot d \cdot V) / (1 \cdot 273,15 \cdot K)$)
- caloria termochimica $\Rightarrow 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \rightarrow R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot K$

$PV = nRT$
 $n \cdot \text{moli} = n = \frac{g}{M} \Rightarrow PV = \frac{g}{M} RT \rightarrow$ densità = massa di un certo volume di sostanza = $d = \frac{g}{V}$
 $P = \frac{g}{V} \cdot \frac{1}{M} RT \Rightarrow P = d \cdot \frac{1}{M} RT \Rightarrow P \cdot M = d \cdot RT \Rightarrow d = \frac{P \cdot M}{RT}$

- legge di Avogadro: a T e P costante, il n° di moli di un gas è proporzionale al volume occupato dal gas

$PV = nRT \rightarrow P \text{ e } T \text{ sono costanti} \Rightarrow V = n \cdot \frac{RT}{P} \Rightarrow V = k \cdot n$

* $P_1 V_1 = P_2 V_2$ dalla legge di Boyle:
 A temperatura costante, una det. massa di gas ha un volume inv. proporzionale alla pre.

Ricorda:

- isoterma: $T = K$
- isocora: $V = K$
- isobara: $P = K$

- miscela di gas = sist. omogeneo = soluzione = unica fase

$PV = n_i RT$, dove $n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n$ n moli di gas che formano la miscela

legge di Dalton: in una miscela di gas ideali la pressione totale è data dalla somma delle pressioni parziali componenti la miscela

$P_T = \sum_{i=1}^n P_i$ → pressione parziale: pressione che quel componente avrebbe se occupasse da solo l'intero volume della miscela (= temperatura)

$PV = n RT \Rightarrow P_{\text{parziale}} = n_i \frac{RT}{V}$
 $P_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \frac{P_T}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n} = \left(\frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n} \right) P_T = X_i P_{\text{Tot}}$

X_i = frazione molare = rapporto tra le moli del componente e le moli totale → $X_i = \frac{n_i}{n_T} \leq 1$
 $\sum X_i = 1 \rightarrow P_i = X_i P_T$

- peso molecolare medio: \bar{M}

una miscela di gas si comporta come se fosse costituita da un unico gas \bar{M} cui il peso molecolare tiene conto dei pesi molecolari di ciascun componente

$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_n M_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n}$ ma poiché $X_i = \frac{n_i}{n_T} \Rightarrow \bar{M} = \sum X_i M_i$

Però la massa del gas sarà uguale a $m = \bar{M} n_{\text{Tot}}$

% in peso di un gas in una miscela: $m_i : m = \% m G_i : 100 \Rightarrow \% m G_i = \frac{m_i}{m} 100$

Poiché $m = n \cdot \bar{M}$ e $m_i = n_i \cdot M_i \Rightarrow$ la percentuale in peso di un gas in una miscela può essere ottenuta dalla seguente formula:

$\% m G_i = \left(\frac{n_i M_i}{n \bar{M}} \right) \cdot 100 \Rightarrow$ poiché $X_i = \frac{n_i}{n} \Rightarrow \% m G_i = \frac{M_i}{\bar{M}} X_i 100$

% in volume di un gas in una miscela: $V_i : V = \% v G_i : 100 \Rightarrow \% v G_i = \frac{V_i}{V} 100 \rightarrow$ legge di Avogadro

Poiché $V = \frac{nRT}{P}$ e $V_i = \frac{n_i RT}{P} \Rightarrow$

$\% v G_i = \frac{n_i RT}{n RT} \cdot 100 \Rightarrow$ poiché $X_i = \frac{n_i}{n} \Rightarrow \% v G_i = X_i 100$

Si ha quindi:

$\% v G_i = X_i 100$
 $\% m G_i = \frac{M_i}{\bar{M}} (X_i 100) = \frac{M_i}{\bar{M}} \% v G_i$

* legge di Avogadro: il volume occupato da una miscela gassosa costituita da n componenti è dato dalla somma dei volumi che ciascun gas occuperebbe nelle stesse condizioni di pressione e temperatura

- densità assoluta di un gas = rapporto tra la massa del gas e il volume da esso occupato
 $d = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{l} \right]$

$PV = n RT$ ma $n = m/M \Rightarrow PV = m/M \cdot RT$ ma $d = m/V \Rightarrow P = \left(\frac{m}{V} \right) \frac{RT}{M} \Rightarrow P = \frac{d}{M} RT$

Formule inverse:

$d = \frac{P \bar{M}}{RT} \Rightarrow \bar{M} = \frac{d RT}{P} = \frac{m RT}{PV}$

formula per la densità di un gas → $d = \frac{P \bar{M}}{RT} \rightarrow \bar{M} = \frac{d RT}{P}$

$P = \frac{d RT}{\bar{M}}$

$T = \frac{P \bar{M}}{R d}$

- densità relativa = rapporto tra la massa di un dato volume di un gas e la massa di un uguale volume di un secondo gas (STESSE CONDIZIONI di T e P)

$d_{1,2}$ = densità relativa del gas 1 rispetto al gas 2

$d_{1,2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{m_1/V}{m_2/V} = \frac{m_1}{m_2}$ oppure $d_{1,2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\frac{P M_1}{RT}}{\frac{P M_2}{RT}}$ e poiché P e T sono costanti → $d_{1,2} = \frac{M_1}{M_2}$

LIQUIDI E SOLUZIONI

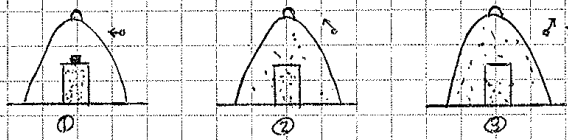
insieme di particelle sotto un continuo movimento ^{ad} energia minore dello stato paronero che le fa muovere a zig-zag (moto Browniano) la distanza tra le particelle è minore rispetto a quella dei gas.
 ↳ legame più influente

Caratteristiche immediate dei liquidi:

- isotropia = le proprietà non variano se si varia la direzione di misura
- fluidità = non hanno una forma ma si adattano al recipiente in cui sono posti
- facile diffusione reciproca = si verifica se abbiamo a contatto 2 liquidi miscibili tra loro

tensione di vapore: un qualsiasi liquido lasciato in un recipiente aperto tende a evaporare spontaneamente

↳ evaporazione = liquido → vapore
 ↳ assorbimento di energia = processo endotermico



p = tensione di vapore = AD UNA DATA TEMPERATURA e la pressione per la quale le molecole che nell'unità di tempo si condensano è uguale alle molecole che nell'unità di tempo si evapora

1) viene posta una bottiglia di vetro con acqua in una camera di vetro e viene tolto tutto l'aria (il manometro segna 0 mmHg)

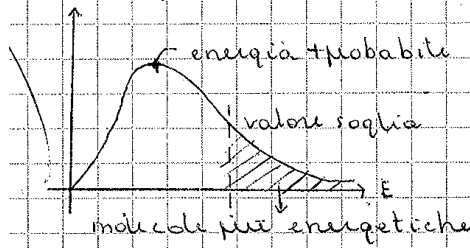
2) tramite un comando interno viene tolto il tappo ⇒ l'acqua comincia ad evaporare spontaneamente e il manometro comincia a registrare la pressione di vapore dell'acqua. Man mano che l'acqua evapora, aumenta la quantità di vapore dell'acqua e quindi cresce anche la probabilità che una molecola gasosa urti la superficie dell'acqua e ritorni in fase liquida.

3) il numero di molecole d'acqua che nell'unità di tempo passano dallo stato liquido al vapore è uguale al numero di molecole d'acqua che nell'unità di tempo passano dallo stato vapore allo stato liquido ⇒ il manometro segna una pressione costante p (tensione di vapore).
 ↳ t di vapore = pressione di un liquido a una certa temp, in la quale lo equilibrio chimico: velocità di evaporazione = velocità di condensazione

la pressione di equilibrio è costante = tensione di vapore di quel liquido a una certa T

Perché le molecole escono dalla bottiglia?

la distribuzione di tali molecole dell'energia delle molecole in una sostanza non solida è del tipo:



- Togliendo il tappo, sul pelo libero dell'acqua le molecole hanno energia maggiore di quella più probabile
- Aumentando questa energia → le molecole sul pelo libero dell'acqua hanno energia sufficiente per passare allo stato gassoso

la temperatura, se non ci fosse l'apparecchiatura che garantisce energia costante, diminuirebbe perché parte di calore serve per il processo di evaporazione
 ↳ processo endotermico → assorbe energia

le molecole tornano allo stato liquido, perché aumentando le molecole allo stato gassoso, aumenta la probabilità che parte di queste molecole viene a contatto con il pelo libero dell'acqua, diminuendo energia e quindi tornando allo stato liquido

Conclusione: T, V = pressione per la quale il n° di mol. che, nell'unità di tempo evaporano = n° di molecole che, nell'unità di tempo, condensano: velocità diretta = velocità inversa

N.B. l'evaporazione riguarda soltanto le molecole che si trovano sulle superficie del liquido

concentrazione di una soluzione

- molarità (M) = n mol soluto in 1 l di soluzione $M = \frac{n \text{ mol soluto}}{V_{\text{sol}}}$
- molalità (m) = n° mol soluto in 100g di solvente $m = \frac{n \text{ mol soluto}}{V_{\text{solvente}}}$
- normalità (N) = n. equivalenti in 1 l di soluzione

• frazione molare $X_s = \frac{n}{n+N}$ dove n = n mol soluto - N = n° mol solvente

• solubilità: in generale ci sono limiti di quantità di soluto e solvente in una soluzione
 [g/l] → concentrazione della soluzione in equilibrio (v. di precipitazione = v. di dissoluzione)
 con il soluto non disciolto

soluzioni {
 saturata = soluto = solubilità
 concentrata = soluto > solubilità ⇒ v. di precipitazione > v. di dissoluzione
 sottile = soluto < solubilità

• legge di Raoult: a parità di condizioni, la tensione di vapore della soluzione è MINORE alla tensione di vapore del solvente puro.
 soluto non volatile (NaCl)
 solvente volatile (H₂O)

- la soluzione è diluita
- la tensione di vapore del soluto è trascurabile rispetto a quella del solvente
- il soluto non presenta fenomeni associativi o dissociativi ⇒ non si applica alle soluzioni di elettroliti
- il soluto non reagisce con il solvente

$P_i = P_i^0 X_i$
 P_i: tensione parziale dell'i-esimo componente
 P_i⁰: tensione di vapore del componente i-esimo puro alla temperatura considerata
 X_i: frazione molare dell'i-esimo componente
 ... (per dimostrare che è trascurabile)

$P = P_s + P_r$
 P: tensione di vapore totale
 P_s: tensione di vapore del solvente
 P_r: tensione di vapore del soluto → P_r è trascurabile rispetto a P_s in una soluzione

$P = P_s^0 X_s$
 P_s⁰: tensione di vapore del solvente puro
 X_s: frazione molare del solvente

$P = P_s^0 (1 - X_r)$
 X_s: frazione molare del soluto = $\frac{n}{n+N}$ (n = mol del soluto, N = mol del solvente)

$P = P_s^0 (1 - \frac{n}{n+N}) \Rightarrow P = P_s^0 - P_s^0 (\frac{n}{n+N}) \Rightarrow P - P_s^0 = - P_s^0 (\frac{n}{n+N}) \Rightarrow P - P_s^0 = P_s^0 (\frac{n}{n+N})$

la tensione di vapore di una soluzione è MINORE di quella del solvente puro
 $P - P_s^0 = P_s^0 (\frac{n}{n+N}) \Rightarrow \frac{P - P_s^0}{P_s^0} = \frac{n}{n+N} \Rightarrow X_r \leq 1$ (in soluzione: P < P_s)

Ricorda: %m = $\frac{g \text{ soluto}}{g \text{ soluzione}} \cdot 100$
 %v = $\frac{V \text{ soluto}}{V \text{ soluzione}} \cdot 100$

abbassamento relativo della tensione di vapore di un solvente = frazione del soluto

parti per milione (ppm) = g di soluto su 10⁶ g di soluzione

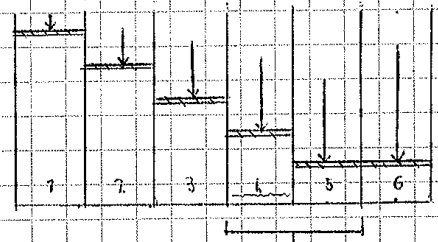
* solubilità: si definisce solubilità di una sostanza in un determinato solvente la massima concentrazione che essa può raggiungere in quel solvente puro che si abbia separazione di fase. Se si supera tale valore di concentrazione, una parte del soluto rimane indisciolta.

concentrazione: C% = $\frac{g \text{ soluto}}{g \text{ solvente}} \cdot 100$
 %m = $\frac{g \text{ soluto}}{g \text{ soluzione}} \cdot 100$ dove $\frac{g \text{ soluto}}{g \text{ soluzione}} = W$ = frazione ponderale

la solubilità dipende dalla pressione e dalla temperatura
 per gas: $f \text{ soluto} = \text{gas} \rightarrow \text{gas in liquido} \rightarrow \text{infolge valore (n. esot)} \Rightarrow \uparrow T, \downarrow \text{solubilità}$
 per solidi: $f \text{ soluto} = \text{gas} \rightarrow \uparrow P, \uparrow \text{solubilità}$ (dipende dal soluto)
 per solidi: $f \text{ soluto} = \text{gas} \rightarrow \uparrow P, \uparrow \text{solubilità}$ purché $V_{\text{soluz}} < V_{\text{sol}} + V_{\text{soluro}}$
 per solidi: $f \text{ soluto} = \text{gas} \rightarrow \uparrow P, \uparrow \text{solubilità}$ (perché non cambia quasi niente (piccole variazioni di V))

isoterme di Andrews

- ho un gas posto in 1 chiuso e applico sopra una pressione.
- aumento gradualmente la pressione
- il gas è comprimibile, quindi \uparrow pressione \downarrow volume
- in 4 la pressione eguaglia la pressione di equilibrio (si ha sia \uparrow volume che liquido)
- in 5, aumentando ancor di più la pressione (dunque applicando una pressione maggiore della pressione di equilibrio) \rightarrow il gas passa completamente allo stato liquido

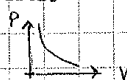


calore latente di condensazione
 \uparrow

condensazione = processo esotermico = libera calore

Il calore latente è nascosto \rightarrow il sistema perde energia \rightarrow diminuisce la temperatura

- in 6, aumentando la ~~pressione~~ pressione il volume non cambia perché ormai si è solo liquido che essendo incompressibile, è più difficile variare il volume, (le molecole sono più vicine l'una all'altra altre.)

diagramma di Andrews 

Realtà:

- temperatura critica: al di sopra della temperatura critica, un gas non si può essere liquefatto indipendentemente dalla pressione applicata.

FORNULARIO SOLI LIQUIDI

A = solvente \rightarrow A + B = S = soluzione

B = soluto

solubilità $\left\{ \begin{array}{l} < \text{soluto} \rightarrow \text{sol. satura} \\ = \text{soluto} \rightarrow \text{sol. concentrata} \\ > \text{soluto} \rightarrow \text{sol. diluita} \end{array} \right.$

molalità = $M = \frac{n_B}{V_S}$; molarità = $m = \frac{n_B}{M_A}$

$\chi_A = \frac{n_A}{n_S}$; $\chi_B = \frac{n_B}{n_S} \rightarrow \chi_A + \chi_B = 1$

concentrazioni = $\%C = \frac{m_B}{m_A} \cdot 100$ $\%m = \frac{m_B}{m_S} \cdot 100$ $\%V = \frac{V_B}{V_S} \cdot 100$

legge di Raoult: soluzione diluita.

$\frac{P_A - P_S}{P_A} = \frac{n_B}{n_A} < 1$ soluto e solvente non reagiscono
 soluto non presenta fenomeni associativi e dissociativi
 t.v. soluto = α (t.v. solvente)

- abbassamento relativo della tensione di vapore del solvente = frazione molare del soluto
- $P_A - P_S < P_A^0 \rightarrow$ t.v. del solvente puro è maggiore delle t.v. della soluzione

innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico

$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m = T_{eb} - T_{eb}^0 \rightarrow$ a parità di pressione, la T_{eb} della soluzione è maggiore di quella del solvente puro

$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m = T_{cr} - T_{cr}^0 \rightarrow$ a parità di pressione, la T_{cr} delle soluzioni è minore di quella del solvente puro

$\Pi =$ pressione osmotica = $nRT = MRT$

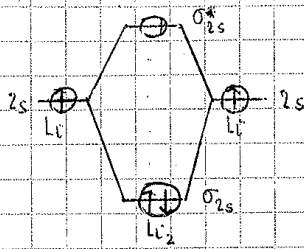
LEGGI DI RAOULT

collaudo della legge di Dalton (che vale per i gas) applicato alle soluzioni ideali.

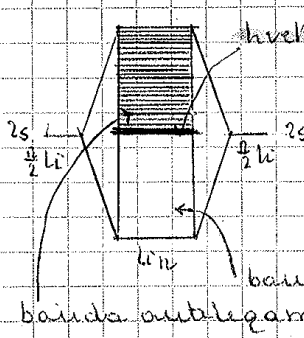
$P_i = P_i^0 \cdot \chi_i$ $P_i =$ pressione parziale dell' i -esimo componente
 $P_i^0 =$ tensione di vapore del componente i -esimo puro alla temperatura considerata
 $\chi_i =$ frazione molare dell' i -esimo componente

A parità di condizioni, la P_{tot} di vapore del solvente puro è maggiore di quella della soluzione

legame metallico - modello a bande per spiegare il comportamento estensione della teoria dell'orbitale molecolare all'unione di degli atomi costituenti un solido cristallino



se invece considero un numero di atomi uguali di Li solo a costituire un cristallo, l'interazione di n orbitali atomici 2s dello stesso tipo porta alla formazione di n cas orbitali molecolari diversi che appartengono all'intero cristallo



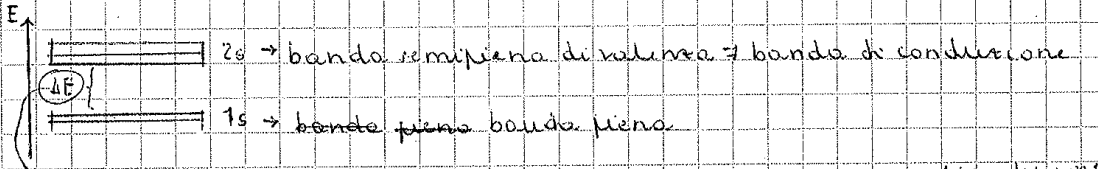
livello di Fermi = più alto livello contenuto energetico occupato a 0 Kelvin
 Perché un cristallo è costituito da un numero molto grande di atomi (dell'ordine di N) le energie degli o.m. sono tanto vicine da costituire una banda continua di energia.

Nell'interazione degli atomi si formano tante bande di energia quanti sono i tipi di orbitali presenti nell'atomo isolato;

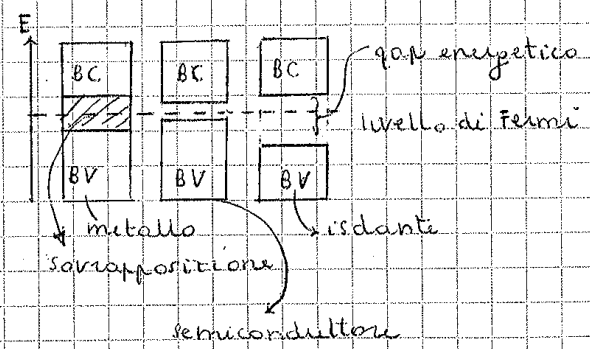
↓
 tipi di bande di valenza = orbitali di valenza
 di conduzione = bande energetiche immediatamente superiori a quelle di valenza pieno a più alto contenuto energetico

NB: se la banda di valenza non è piena anche banda di conduzione

Per il litio si ha:



dalla differenza di energia tra le bande di valenza e le bande di conduzione dipendono le alcune caratteristiche dei metalli:



- conduttori metallici = non esiste discontinuità di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione
- semiconduttori = la differenza di energia tra le due bande è piccola
- isolanti = gap energetico molto grande

Altri difetti nei solidi ionici:

- difetto di Schottky = mancanza contemporanea di un anione e un catione
- difetto di Frenkel = spostamento di uno ione in una posizione interstizionale
- centro F = mancanza di un anione → eccesso di carica positiva → migrazione di un e⁻ dove c'era l'anione
- Farbe = colore = un certo numero di centri F può rendere colorati cristalli che altrimenti sarebbero incolori

TERMOCHIMICA

- studio delle variazioni di energia nei processi chimici
- previsione della fattibilità di una reazione
- analisi delle condizioni che possono modificare una reazione

Ogni processo chimico ha uno stato iniziale e uno stato finale. Il passaggio dallo stato iniziale a quello finale avviene con uno scambio di energia con l'esterno.

stato iniziale = prima della trasformazione (causa della trasformazione)
 stato finale = dopo la trasformazione (funzione di stato)

Alcune definizioni: sistema = porzione dell'universo oggetto di indagine
 ambiente = universo \ sistema?

E/H sistema isolato = non vi è scambio di energia e materia con l'ambiente

M sistema chiuso = non vi è scambio di materia con l'ambiente circostante

E sistema adiabatico = non vi è scambio di calore con l'ambiente circostante

stato del sistema = descrizione di un sistema tramite le sue grandezze macroscopiche:

temperatura, pressione, densità, colore spec. → intensive: NON DIPENDONO dalla massa
 volume, massa, capacità termica, ... → estensive: DIPENDONO dalla massa

funzioni di stato = dipendono ESCLUSIVAMENTE dallo stato del sistema.
 non dipendono da come abbiamo ottenuto il sistema → non interessa il meccanismo di processo
 dipende solo dallo stato iniziale e finale

variazioni delle funzioni di stato {
 • nulla = trasformazione ciclica
 • costanti = equilibrio termodinamico
 • trasformazioni reversibili → S.I. ↔ S.F.
 • irreversibili → S.I. → S.F. → NO diagramma

diagramma di stato = $\int_{V_i}^{V_f}$ variabili di stato

1° Principio della termodinamica:

In un sistema chiuso, la variazione di energia interna ΔE è uguale alla differenza tra la quantità di energia assorbita dal sistema sotto forma di calore Q e la quantità di energia ceduta come lavoro L .

$\Delta E = U_f - U_i = Q - L$
 ($\Delta E = Q + W^*$)

equivalenza tra lavoro e calore
 conservazione dell'energia
 Q = funzione di stato → non dipende dal modo in cui avviene il processo
 L = No. funzione di stato → dipende dal modo in cui avviene il processo

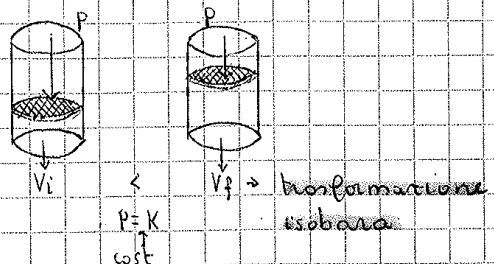
$\Delta E < 0 \Rightarrow E_f < E_i \Rightarrow$ variazione esotermica → emissione di energia → reazione spontanea
 $\Delta E > 0 \Rightarrow E_f > E_i \Rightarrow$ reazione endotermica → assorbimento di energia → reazione non spontanea

$Q < 0 \Rightarrow$ calore ceduto dal sistema all'ambiente (processo esotermico)
 $Q > 0 \Rightarrow$ calore assorbito dal sistema (processo endotermico)

$L = P \Delta V \Rightarrow$ per processi chimici L = lavoro di volume { $< 0 \Rightarrow$ compressione $\Rightarrow \Delta V = V_f - V_i < 0 \Rightarrow V_f < V_i$
 $> 0 \Rightarrow$ espansione $\Rightarrow \Delta V = V_f - V_i > 0 \Rightarrow V_f > V_i$

* caso generale: ΔE si ottiene per trasmissione di calore e trasmissione di lavoro

$\Delta E = Q - P \Delta V$
 se $L = 0 \Rightarrow \Delta E = Q \Rightarrow$ sistema non compie lavoro
 se $Q = 0 \Rightarrow \Delta E = -L \Rightarrow$ sistema adiabatico
 se $L = Q = 0 \Rightarrow \Delta E = 0 \Rightarrow U = K \Rightarrow$ sistema isolato



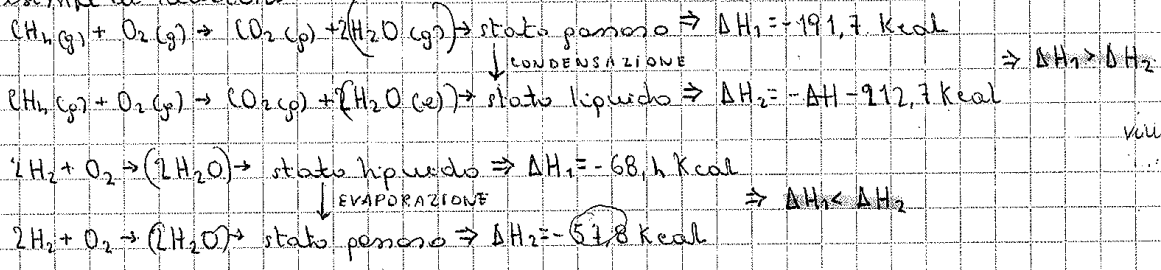
2° stato fisico dei reagenti e prodotti:

lo stato dei reagenti e prodotti comporta un aumento di calore (e di entalpia), ovvero di entalpia, perché gli stati di aggregazione standard, bisogna aggiungere il calore di trasformazione di stato che è talvolta negativo e talvolta positivo. In particolare si ha:

$\Delta H =$ stato di aggregazione standard + processo di trasformazione di stato

N.B.: - condensazione \rightarrow da gas a liquido \rightarrow processo ^{esotermico} endotermico $\rightarrow +\Delta H$ (es: condensazione)
 - evaporazione \rightarrow da liquido a gas \rightarrow processo ^{esotermico} endotermico $\rightarrow -\Delta H$ (es: evaporazione)

esempi di reazioni:



Conclusioni: da una reazione dove un prodotto si trova allo stato gassoso deriva una variazione di entalpia maggiore rispetto alla stessa reazione dove tale prodotto è in stato liquido poiché, oltre alla prima reazione, è avvenuto un processo ^{esotermico} endotermico (e quindi si sviluppa calore) che è quello della condensazione, che fa perdere energia al sistema.

Infatti si ha ~~$\Delta H_2 = \Delta H_1 - H_i$~~
 ~~$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C - H_i$~~ \rightarrow ~~alle vari entalpie finali deve togliere il calore sviluppato dal processo di condensazione~~

Infatti la condensazione essendo un processo esotermico (che sviluppa calore verso l'esterno) farà perdere energia al sistema. Inducendo con C la quantità di energia sviluppata dal sistema dalla condensazione, si ha che: $\Delta H_2 = \Delta H_1 - C$ quindi $\Delta H_2 + C = \Delta H_1$ $\Delta H_2 = \Delta H_1 - C \Rightarrow \Delta H_2 < \Delta H_1$
 A questo punto si afferma che $\Delta H_2 + C = \Delta H_1$ bisogna ricordare che per processi esotermici $C > 0$

Nell'esempio fatto con la seconda reazione si ha un valore ΔH_1 quando il prodotto è in stato liquido. Se il prodotto è in stato gassoso, significa che è avvenuto un processo endotermico (e quindi il sistema assorbe calore) che è quello dell'evaporazione.

Infatti l'evaporazione, essendo un processo endotermico (che assorbe calore dall'esterno) farà recuperare energia al sistema. Inducendo con E la quantità di energia assorbita dal sistema per l'evaporazione, si ha che: ~~$\Delta H_2 = \Delta H_1 + E$~~ quindi ~~$\Delta H_2 = \Delta H_1 + E \Rightarrow \Delta H_2 > \Delta H_1$~~

3° dipendenza dalla temperatura: \rightarrow legge di Kirchhoff $\Delta H_2 - \Delta H_1 = \sum \nu_i C_p$
 $C =$ calore molare = quantità di energia da fornire al sistema per aumentare di 1°C, 1 mole di sistema
 $\nu_i =$ reagenti
 $\nu_j =$ prodotti

$C(s, graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2$ $\Delta H(15^\circ C, 1 \text{ atm}) = -391 \text{ kJ/mol} \rightarrow$ equazione termo-chimica

1 g-atomo di carbonio solido, sotto forma di grafite, reagisce completamente con 1 mole di ossigeno gassoso, a $15^\circ C$ e $p = 1 \text{ atm}$, formando 1 mole di CO_2 e sviluppando una quantità di calore pari a 391 kJ.

Stato standard = $15^\circ C - 1 \text{ atm}$
 Grazie alla legge di Kirchhoff, se conosco il valore di ΔH allo stato standard, posso ricavarlo a qualsiasi temperatura.

collaudo della legge di Hess:

"il calore ΔH di una qualsiasi reazione è uguale alla somma dei calori di formazione dei prodotti meno la somma dei calori di formazione dei reagenti"

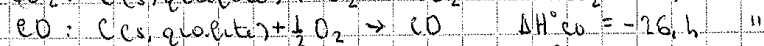
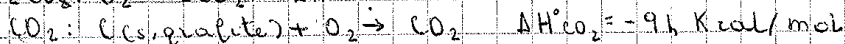
$$\Delta H = \sum \Delta H_p - \sum \Delta H_r$$

① non viene anegato una reazione

② scivo la reazione di formazione di ogni reagente e prodotto meno di formazione di una sostanza partendo dagli elementi che lo costituiscono \rightarrow elementi puri nel loro stato fondamentale

③ applico il collaudo della legge di Hess facendo attenzione ai coeff. stechiometrici (1) quantità dei reagenti e prodotti

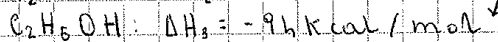
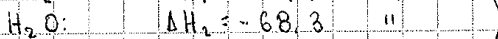
④ esempio: $2CO_2 + O_2 \rightarrow 2CO$ $\Delta H^\circ = ?$



* per definizione, l'entalpia di formazione degli elementi è nulla!

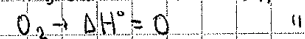
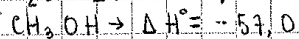
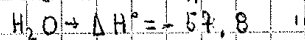
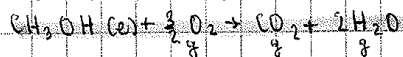
$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ_{CO_2} - 2 \cdot \Delta H^\circ_{CO} - \Delta H^\circ_{O_2} = 2(-91,1) - 2(-26,1) = -135,2 \text{ Kcal} = -67,5 \text{ Kcal/mol prodotti}$$

⑤ esempio: determinare il ΔH° della reazione di combustione dell'etanolo (C_2H_5OH)



$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ_{CO_2} + 3 \Delta H^\circ_{H_2O} - \Delta H^\circ_{C_2H_5OH} - 3 \Delta H^\circ_{O_2} = 2(-66,1) + 3(-68,3) - (-91) = -326,5 \text{ Kcal/mol}$$

⑥ esempio: determinare il ΔH della reazione di combustione del metanolo (CH_3OH)



$$\Rightarrow \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{CO_2} + 2 \Delta H^\circ_{H_2O} - (\Delta H^\circ_{CH_3OH}) - \frac{3}{2} \Delta H^\circ_{O_2} = -91,0 + 2(-57,8) - (-57) = -152,6 \text{ Kcal/mol}$$

T e P costanti.

Se da T a P costanti devo determinare il ΔH a T e V costanti, applico la formula

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

variazione delle moli GASSOSE

$$\Delta n = n \text{ moli prodotti} - n \text{ moli reagenti} = n \text{ moli } CO_2 + n \text{ moli } H_2O - n \text{ moli } O_2$$

Per determinare il no di moli ricorro ai dati.

Posso tuttavia determinare ΔE a (T e V costanti) espresso in Kcal/mol

$$\Delta E = \Delta H^\circ - \Delta n RT = -152,6 - (3 - \frac{3}{2}) \cdot 0,001987 \cdot 298 = -153,19 \text{ Kcal/mol}$$

coeff. stechiometrici delle specie gassose

$$0,001987 = R \text{ espresso in Kcal/K} \cdot \text{mol}$$

$$298 = 25^\circ C \rightarrow T \text{ standard}$$

Se conosco densità e Volume di metanolo $\Rightarrow d = 0,79 \frac{g}{cm^3} = \frac{m}{V}$

$$\times 1000$$

$$V = 0,2 \text{ l} = 200 \text{ ml}$$

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 \Rightarrow 0,2 \text{ l} = 0,2 \text{ dm}^3 = 200 \text{ cm}^3 \Rightarrow 200 \text{ ml} = 200 \text{ cm}^3 \text{ (1 ml} = 1 \text{ cm}^3)$$

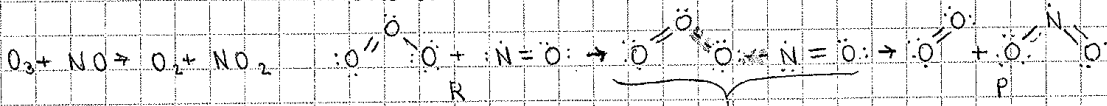
$$m = d \cdot V = 0,79 \frac{g}{cm^3} \cdot 200 \text{ cm}^3 = 158 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M} = 158 / 32 = 4,94 \text{ mol}$$

$$\Delta H_{CH_3OH} = n \cdot \Delta H^\circ = -785,2 \text{ Kcal}$$

Il calore che si sviluppa dalla reazione di combustione del metanolo è 785,2 Kcal

compleso attivato: stato intermedio in cui i legami che si devono formare non si sono ancora formati e i legami che si devono rompere non si sono ancora rotti



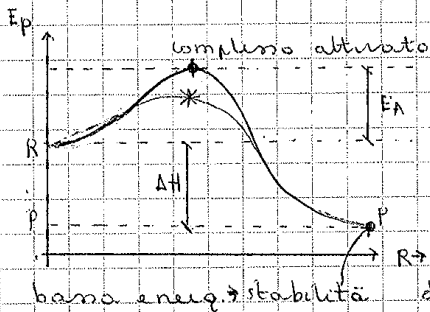
complesso attivato

Quindi dal punto di vista energetico, l'urto è efficace se le molecole che urtano hanno un surplus di energia rispetto al valore più probabile, tale da dare luogo al complesso attivato

energia di attivazione = energia che una molecola reagente deve possedere affinché la collisione con le altre molecole sia efficace al fine della formazione del complesso attivato

ecceso di energia che le molecole dei reagenti devono possedere in più rispetto all'energia cinetica media per poter reagire

* in presenza di catalizzatore



$\Delta H = E_P - E_R < 0 \Rightarrow$ reazione esotermica ($E_P < E_R$)

E_A = energia di attivazione

In corrispondenza del complesso attivato, esiste un massimo di energia \rightarrow barriera di energia

basso energ. \rightarrow stabilità di reazione)

ostacolo che va superato affinché una reazione termodinamicamente spontanea abbia realmente luogo

le molecole dei reagenti devono superare la barriera di energia per dare origine ai prod.

molecolarità di reazione (per reazioni elementari): numero di molecole delle specie reagenti che costituiscono il complesso attivato

Conclusioni: per la teoria degli urti efficaci:

$\uparrow T \Rightarrow \uparrow$ energia cinetica delle specie reagenti $\Rightarrow \uparrow$ urti efficaci

$\Rightarrow \uparrow$ molecolarità di reazione $\Rightarrow \uparrow$ velocità di reazione (perché aumenta K)

Inoltre:

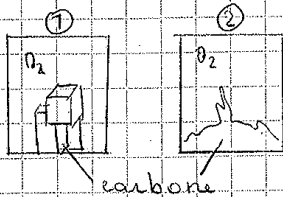
\uparrow concentrazione molare \uparrow n° urti nell'unità di tempo $\Rightarrow \uparrow$ n° urti efficaci

$\Rightarrow \uparrow$ velocità di reazione

N.B. = la velocità di reazione dipende anche dalla natura dei reagenti

se una reazione implica la rottura di legami chimici, tende ad essere più lenta delle reazioni tra gli ioni (non si ha la rottura di legami).

estensione dell'interfaccia \rightarrow conseguenza del modello degli urti efficaci vale solo per i sistemi eterogenei (fasi diverse)



nel secondo caso si ha un'interfaccia maggiore il n° di molecole di O_2 che nell'unità di tempo urtano il carbone è maggiore, perché è maggiore la superficie di contatto

\uparrow interfaccia $\Rightarrow \uparrow$ n° urti nell'unità di tempo $\Rightarrow \uparrow$ n° urti efficaci nell'v.t. $\Rightarrow \uparrow$ velocità di reazione

Perché T sta all'esponente $\Rightarrow \uparrow T \Rightarrow \uparrow k$

Un cambiamento anche modesto della temperatura, provocherà un notevole aumento del numero di particelle aventi un'energia maggiore o uguale ad un valore prefissato e quindi sarà causa di un forte incremento di velocità di reazione

spostamento della curva

allargamento della campana da T_1 a T_2

\Rightarrow ad entrambe le temperature le frazioni di tutte le molecole aventi energie cinetiche superiori al valore indicato dalla freccia

Fullerica, a T_2 ($T_2 > T_1$) questa frazione di T è notevolmente superiore a quella corrispondente a T_1

\uparrow tratteggiata e piccola (impiana a memoria)

① catalizzatore: sostanza presente all'inizio del processo e si presenta inalterata alla fine di esso (effetto supermano)

pende parte al processo \Rightarrow accelera il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, ma non è presente nell'eq. \rightarrow non sposta minimamente la posizione dell'equilibrio stesso di reazione

agisce in misura uguale sia sulla velocità di reazione diretta, sia sulla velocità di reazione inversa

catalizzatore positivo = \uparrow velocità
catalizzatore negativo = \downarrow velocità (inibitore)

influisce SOLO sulla velocità di reazione

Come funzionano? Modifica la velocità di un processo chimico variandone l'energia di attivazione

Il meccanismo di reazione \neq energia di attivazione e questa non cambia mai!



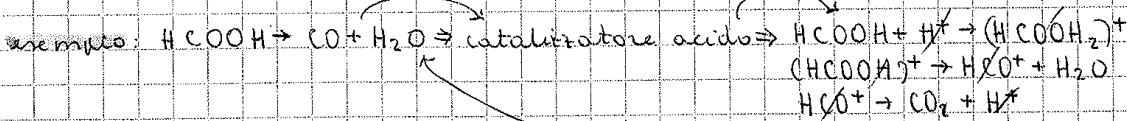
\rightarrow il catalizzatore modifica il meccanismo di reazione in modo che lo stadio ^{turno} più lento della reazione era più veloce dello stadio più lento del meccanismo di reazione precedente

se diminuisce l'energia di attivazione, aumenta la molecolarità di reazione, aumentano gli ulti $\Rightarrow \uparrow$ velocità di reazione

N.B. il catalizzatore non può mai far avvenire reazioni termodinamicamente impossibili!

meccanismo 1

meccanismo 2



stessa reazione \neq meccanismo di reazione

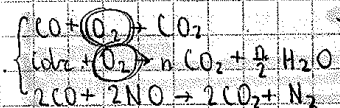


Supponendo che il secondo stadio del meccanismo ② sia il più lento per quel meccanismo \Rightarrow SICURAMENTE tale meccanismo sarà più veloce del meccanismo ①

difetti del catalizzatore $\left\{ \begin{array}{l} \text{costano} \\ \text{facilmente avvelenabili} \\ \text{l'azione svanisce col tempo} \end{array} \right.$

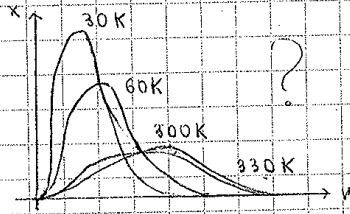
applicazione del catalizzatore = **NARMIATA CATALITICA**

catalizzatori per la riduzione dell'inquinamento atmosferico causato da NO , CO e idrocarburi
riduzione dell'inq. atm. causato da NO , CO e idrocarburi
ox di CO e idrocarburi ad opera di aria (O_2)



entropia = è una nuova funzione di stato che combinata con ΔH , è in grado di prevedere se una reazione è spontanea o non

- misura il grado di disordine del sistema
 - ogni sistema tende al massimo disordine
 - non dipende da stato iniziale e stato finale \rightarrow **funzione di stato**
- disordine di un sistema \rightarrow numero di microstati che compongono un macrostato



$\frac{\Delta Q}{T} = \Delta S \rightarrow$ variazioni di entropia
 consideriamo un syst. gassoso costituito da una mole di Ar sottoposta ad un riscaldamento che aumenta la temperatura di 30 K

$\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta n > 0$
 $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta n < 0$

per trasformazioni reversibili $\Rightarrow \Delta S = 0 \rightarrow$ no variazione di entropia
 per " " irreversibili \Rightarrow ~~si ha un~~ aumento del valore di entropia $\rightarrow \Delta S > 0$
 questo perché in un sistema isolato $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0$

Per ogni sostanza ad una certa T , l'entropia è data dalla sommatoria di infinite quantità infinitesime di calore dQ che si sono dovute somministrare per farla passare dallo 0 assoluto alla temperatura T

$$S_P = \int_0^T \frac{dQ_P}{T} - \int_0^T \frac{dQ_R}{T} = S_R \Rightarrow \Delta S = S_P - S_R$$

3° principio della Termodinamica (teorema di Nernst)

L'entropia di ogni specie chimica tende ad un valore costante, attendere della temperatura allo zero assoluto (0K) ed è indipendente dalla pressione.
 In particolare, per le sostanze cristalline costituite da cristalli perfetti, l'entropia è 0.

Quindi lo stato di un sistema non dipende solo dalla conservazione di energia interna, ma anche dal tipo di distribuzione dell'energia.

$\Delta S =$ dà informazioni sulla distribuzione dell'energia all'interno del sistema
 $\Delta H =$ " " sul trasferimento di energia

- concetto statistico dell'entropia = ogni sistema tende ad evolvere la distribuzione di energia più probabile (moltiplicità magg)

Suppongo di avere 6 molecole di gas di energia 6 \rightarrow queste possono distribuirsi in modi diversi, la distribuzione di energia più probabile è quella che ha moltiplicità maggiore

	moltiplicità	
1 1 1 1 1 1	1	\rightarrow distribuzione democratica
6 0 0 0 0 0	6	\rightarrow " capitalistica
1 0 3 1 0 1	60	
3 0 0 2 0 1	120	\uparrow moltiplicità di distribuzione dell'energia \uparrow entropia

Per questo motivo l'entropia è anche una funzione termodinamica di stato connessa con il tipo di distribuzione di energia di un certo sistema in un certo stato

è in relazione con la probabilità che ha un certo microstato di aver luogo infatti, più probabile è la distribuzione di energia \uparrow entropia

$\Delta S =$ variazione di energia dovuta alla variazione di distribuzione di energia durante una reazione chimica a T e P costanti

- criteri di spontaneità di una reazione chimica

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta H < 0, \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$
 $\Delta H < 0, \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0 \text{ a basse } T$
 $\Delta H > 0, \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$
 $\Delta H > 0, \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0 \text{ a alte } T$

(fattore energetico $\Delta H < 0$ favorevole)
 (fattore probabilistico $\Delta S > 0$ favorevole)

① $\Delta H < 0, \Delta S > 0 \rightarrow$ condizioni favorevoli (sia f. energetico, sia f. probabilistico)
 reazione spontanea
 es: reazione esotermica di combustione: $C_2H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$ (tutti gas) $\Delta n > 0$

② $\Delta H < 0, \Delta S < 0 \rightarrow$ fattore energetico favorevole, fattore probabilistico non favorevole
 $\Delta G < 0$ solo a basse temperature (la reazione è spontanea)
 es: reazione esotermica di combustione con diminuzione delle molecole gassose:
 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3, \Delta n < 0$

③ $\Delta H > 0, \Delta S < 0 \rightarrow$ condizioni sfavorevoli (sia f. energetico, sia f. probabilistico)
 reazione non spontanea a nessuna temperatura
 es: $3CO_2 + 4H_2O \rightarrow C_3H_8 + 5O_2$

④ $\Delta H > 0, \Delta S > 0 \rightarrow$ fattore energetico non favorevole, fattore probabilistico favorevole
 $\Delta G < 0$ solo ad elevate temperature (la reazione avviene)
 es: reazione endotermica che porta ad un aumento del numero di molecole allo stato gassoso
 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2, \Delta n > 0$

H.B. il fattore probabilistico è trascurabile se $\Delta n = 0$ (no variazione delle molecole allo stato gassoso; es: $C_s + O_2 \rightarrow CO_2, \Delta n = 0$)

esempi:

• $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ $\Delta G^\circ = -57,0 \text{ Kcal/mol} \Rightarrow$ reazione spontanea
 - reazione termodinamicamente instabile \rightarrow è spontanea quindi non si ferma finché non esaurisce i re.

• $2H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O$ $\Delta H^\circ = 2 \cdot (-68,3) < 0 \rightarrow$ fattore energetico favorevole
 $\Delta S^\circ = 2 \cdot 16,7 - 0 > 0 \rightarrow$ fattore probabilistico favorevole
 termodinamicamente favorita ma cinematicamente molto lenta

• $(C, \text{prop.}) + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^\circ = -394 \text{ KJ/mol} < 0$ $\Delta S^\circ =$
 niché è spontanea (fundamentalmente)
 basse T
 alte T

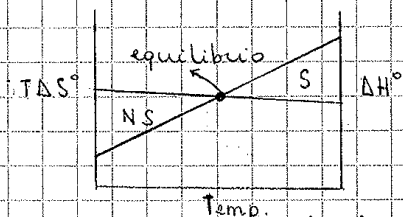
> dipendenza dalla temperatura

nei casi in cui la reazione è favorita solo dal fattore energetico o probabilistico, non siamo in grado di dire, calcolando ΔH° e ΔS° se la reazione è spontanea.
 In questi casi, la temperatura, è molto importante perché, al suo variare la reazione non spontanea può trasformarsi in una reazione spontanea e viceversa.

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \rightarrow \Delta H - T \Delta S < 0, \Delta H < T \Delta S \Rightarrow$ spontanea

Al variare di T n hanno piccole variazioni di ΔH° ma grandi variazioni di $T \Delta S^\circ$

$\Delta H < T \Delta S \rightarrow$ reazione spontanea ($T \Delta S^\circ$ predomina su ΔH°)
 $\Delta H > T \Delta S \rightarrow$ reazione non spontanea (ΔH° predomina su $T \Delta S^\circ$)



Conclusioni: la variazione di 0,5°C può trasformare una reat sp in non sp e viceversa (es: fusione)

costante di equilibrio per i sistemi omogenei gassosi
 Sia $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ dove $\begin{matrix} A & C \\ B & D \end{matrix}$ sono dei gas

Per i gas vale: $[A] = \frac{n}{V}$ (mol/volume)
 $PV = nRT$
 $P = \frac{nRT}{V}$
 $n = \frac{PV}{RT}$

quindi posso scrivere:
 $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^b} = \frac{P^c \cdot P^d}{P^a \cdot P^b} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d)-(a+b)} = K_p \cdot (RT)^{-(c+d)-(a+b)}$
 variazione molli gassose \uparrow
 $-\Delta V =$ (opposto della variazione molli gassose)

$K_p =$ costanti di eq. espresse come per pressione parziali

$K_c = K_p (RT)^{\Delta V}$ \rightarrow per determinare la K_c conoscendo K_p (viceversa $K_p = K_c (RT)^{-\Delta V}$)
 non varia in una reazione
 se $\Delta V = 0 \Rightarrow K_c = K_p \Rightarrow$ sono adimensionali
 K_c e K_p dipendono SOLO ED ESCLUSIVAMENTE da T (non dipende da P_{tot})

sempre per i sistemi gassosi, ricordando la legge di Dalton: $p_i = \chi_i P_T$, si ottiene una terza costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali molarie

$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{(\chi_C P)^c (\chi_D P)^d}{(\chi_A P)^a (\chi_B P)^b} = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} P^{c+d-(a+b)} = K_\chi \cdot P^{\Delta V}$
 $K_\chi =$ costanti di eq. espresse come frazione molare

esempio:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 All'equilibrio sono presenti $\frac{1}{3}$ mol di acqua. Determinare K_c

	i	eq	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1	$1-x$	$x = \frac{1}{3}$
CH_3COOH	1	$1-x$	
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-	x	
H_2O	-	x	

$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\left(\frac{x}{y}\right) \left(\frac{x}{y}\right)}{\left(\frac{1-x}{y}\right) \left(\frac{1-x}{y}\right)} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{\frac{1}{9}}{\frac{4}{9}} = \frac{1}{4} = 0.25 \rightarrow$ adimensionale

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K_p = 1,90 \text{ atm}$
 $P_T = 1,15 \text{ atm}$

Determinare $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ e P_{NO_2}

$\begin{cases} K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 1,90 \\ P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,15 \rightarrow \text{legge di Dalton} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (P_{\text{NO}_2})^2 = 1,90 \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4} \\ P_{\text{NO}_2} = 1,15 - P_{\text{N}_2\text{O}_4} \end{cases}$

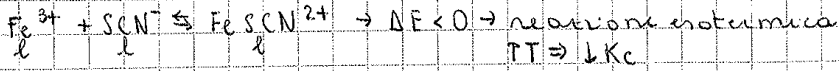
$(1,15 - P_{\text{N}_2\text{O}_4})^2 = 1,90 \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4} \rightarrow (P_{\text{N}_2\text{O}_4})^2 - 2,30 P_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2,10 = 0$
 $x^2 - 2,30x + 2,10 = 0 \Rightarrow x_{1,2} = \frac{2,30 \pm \sqrt{2,30^2 - 4 \cdot 2,10}}{2}$

Escludendo la soluzione negativa
 $x = P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,28 \text{ atm} \Rightarrow P_{\text{NO}_2} = 1,17 \text{ atm}$

Verifica:
 $\frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(1,17)^2}{0,28} = 1,90 \text{ atm}$



- A 0°C predomina N_2O_4
- A 50°C parti di N_2O_4 si è dissociato per dare NO_2 (colore rosso mattone)



- A 0°C predomina $FeSCN^{2+}$ (rosso mattone)
- A temperatura ambiente vedo color giallo pallido di Fe^{3+}

conclusione: se si aumenta la temperatura (si diminuisce) l'eq. si sposta
 * dalla parte in cui la reazione avviene con assorbimento di calore (endotermica) [rilascio di calore (esotermica)]

equilibrio mobile

Principio di Le Chatelier-Braun:

"dato un sistema all'equilibrio, se viene introdotta una modificazione alle condizioni di equilibrio, il sistema evolve in modo da portarsi di nuovo all'equilibrio minimizzando la modificazione introdotta" (a meno che)

- 1) fuori equilibrio (per modifica introdotta)
 - 2) minimizzazione della modifica introdotta
 - 3) nuovo equilibrio
- } principio di Le Chatelier-Braun

consente di prevedere l'effetto di perturbazioni esterne sulla posizione di un sistema all'equilibrio

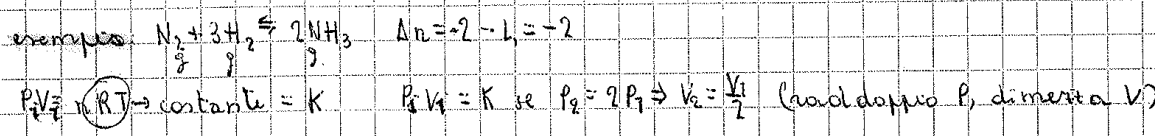
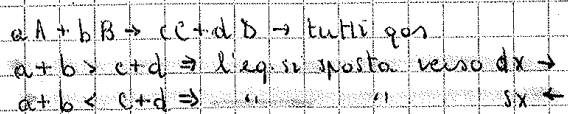
se si modificano le condizioni di un sistema all'equilibrio, questo tende a spostarsi in modo da opporsi a tale cambiamento

modifiche possibili:

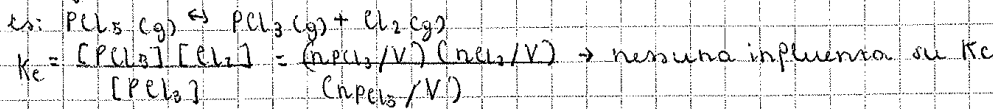
• variazione di temperatura (*)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{reazione esotermica} \\ \text{reazione endotermica} \end{array} \right.$	$\uparrow T \Rightarrow$ l'eq. si sposta verso $sx \leftarrow$
		$\downarrow T \Rightarrow$ " " " " $dx \rightarrow$
• variazione di concentrazione	$\left\{ \begin{array}{l} \uparrow \text{concentrazione } (C+D) \\ \downarrow \text{concentrazione } (A+B) \\ (C+D) \end{array} \right.$	$\uparrow T \Rightarrow$ " " " " $dx \rightarrow$
		$\downarrow T \Rightarrow$ " " " " $sx \leftarrow$
		$\uparrow T \Rightarrow$ l'eq. si sposta verso $dx \rightarrow$
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$\downarrow T \Rightarrow$ " " " " $sx \leftarrow$	
	$(C+D) \Rightarrow$ " " " " $dx \rightarrow$	

in generale se si aggiunge [si sottrae] una delle specie chimiche che partecipa all'eq. il sistema si sposta dalla parte opposta a quella in cui compare la specie aggiunta [si sposta dalla parte della specie sottratta].

• variazione di pressione \rightarrow interessano solo le reazioni che comportano variazione del numero di moli passando dai reagenti ai prodotti
 a temperatura costante $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow p \Rightarrow \downarrow V \Rightarrow \text{l'eq. si sposta dove c'è presenti un minor numero di mol. gas} \\ \downarrow p \Rightarrow \uparrow V \Rightarrow \text{" " " " " " " " maggior " " " " } \end{array} \right.$



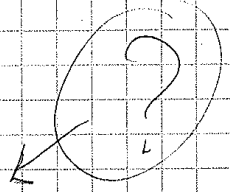
• ~~aggiunta di un inerte~~ = specie chimica che non prende parte né modifica il meccanismo
 - a volume costante di reazione (es: catalizzatori, Ar)



$K_p = \frac{(p_{PCl_3})(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})} \rightarrow$ pochi $p_p = \chi_p \cdot P_T \Rightarrow$

Sia P_{Ar} = pressione totale ^{dopo} con l'aggiunta dell'argon (inerte)

$K_p = \frac{\left(\frac{n_{PCl_3}}{n+n_{Ar}}\right) \left(\frac{n_{Cl_2}}{n+n_{Ar}}\right) P_{Ar}^2}{\left(\frac{n_{PCl_5}}{n+n_{Ar}}\right) P_{Ar}} \rightarrow$ nessuna influenza



conclusione: a volume costante, l'aggiunta di un inerte non ~~modifi~~ influenza le condizioni di equilibrio

- a pressione costante
 stessa dimostrazione di sopra \rightarrow conclusione = a pressione costante, l'aggiunta di un inerte influenza le condizioni di equilibrio, spostandolo verso l'aumento del n° di moli gasee

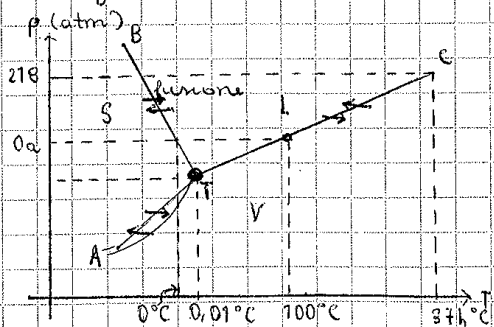
- ~~diagramma di stato~~ = descrive i possibili stati del sistema in funzione delle sue variabili e permette di seguire le trasformazioni che il sistema subisce quando si alterano le condizioni sperimentali

permette di visionare le condizioni di equilibrio di un sistema, al variare di alcune sue variabili

- ~~regola delle fasi~~ = permette di conoscere, per un dato sistema, il minimo numero di variabili da cui dipende il suo comportamento

NO proprietà residue

• ~~diagramma di stato dell'acqua~~ (diagramma pressione-temperatura)



$T = (0,01^\circ C, 0,00611 \text{ mmHg}) \rightarrow$ punto triplo

coesistenza all'equilibrio di acqua solida, liquida e gas

$C = (371^\circ C, 218 \text{ atm}) \rightarrow$ punto critico
 temperatura critica

linea TB =

se si aumenta la pressione, \downarrow Temperatura di fusione dell'acqua (principio di Le Chatelier)

$d_s < d_l$ perché al posto di massa il ghiaccio occupa un volume maggiore rispetto all'acqua liquida

$d_s = \frac{m}{V_1} < d_l = \frac{m}{V_2} \Rightarrow V_1 > V_2$

Il coefficiente di Van 't'Hoff serve per conoscere cosa ottengo dalla dissociazione

$$N \cdot i = \text{cosa ottengo dalla dissociazione} \quad \begin{cases} \text{molecole indissociate} = N(1-\alpha) \\ \text{ioni che si formano} = z\alpha N \end{cases}$$

- formula alternativa di $\alpha = i = 1 + (z-1)\alpha$
 $\alpha(z-1) = i-1$
 $\alpha = \frac{i-1}{z-1}$

N.B. per definizione, per gli elettroliti forti $\alpha = 1$

In realtà, poiché nelle soluzioni concentrate si hanno forti interazioni di tipo elettrostatico, si dimostra sperimentalmente che \rightarrow si parla per questo di α apparente

$\alpha = \begin{cases} = 1 & \text{a basse concentrazioni (eq. spostato verso destra)} \\ < 1 & \text{ad alte concentrazioni} \end{cases}$

-A causa della dissociazione sulle proprietà delle soluzioni:

- $N' = Ni$
- legge di Raoult: $p = p^0 - p^0 \left(\frac{n}{n+N} \right) \rightarrow p = p^0 - p^0 \left(\frac{ni}{ni+N} \right)$
- ebullioscopio: $\Delta t_{eb} = K_{eb} \cdot m \rightarrow \Delta t_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot i$
- crioscopia: $\Delta t_{cr} = K_{cr} \cdot m \rightarrow \Delta t_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i$
- press. osmotica: $\pi V = nRT \rightarrow \pi V = niRT$

• conduttori di II specie

godono delle leggi di Ohm:

1°: esiste una proporzionalità diretta tra la differenza di potenziale V applicato agli estremi del conduttore e l'intensità di corrente I .
 La costante di proporzionalità è la resistenza del conduttore

$V = R \cdot I$ [ohm] \rightarrow 1° legge di Ohm

2° legge di Ohm: $R = \rho \frac{l}{s}$
 $\left\{ \begin{array}{l} \rho = \text{resistenza specifica o resistività } (\Omega \cdot \text{cm}) \\ l = \text{lunghezza del conduttore} \\ s = \text{sezione del conduttore} \end{array} \right.$

$G = \frac{1}{R} \rightarrow$ conduttanza (reciproco della resistenza)

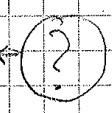
$k = \frac{1}{\rho} \rightarrow$ conduttanza specifica o conduttività (reciproco della resistività)

- conduttanza equivalente = prodotto tra la conduttanza specifica e il volume della soluzione in cm^3 in cui è disciolto 1 grammo-equivalente dell'elettrolita considerato

$A = k \cdot V = k \cdot \frac{1000}{N}$

N.B. la conduttanza specifica dipende da la conduttanza equivalente, a temp. costante, dipende ancora dalla concentrazione della soluzione ma in particolare

tipo di elettrolita
 grado di diss. $\alpha = \uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow k$
 concentrazione soluzione: $N \uparrow \Rightarrow \uparrow k$
 carica degli ioni: $\uparrow N \Rightarrow \downarrow \alpha \Rightarrow \downarrow k$
 temperatura: $\uparrow T \Rightarrow \uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow k$

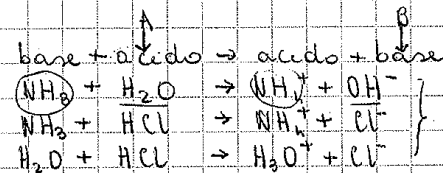
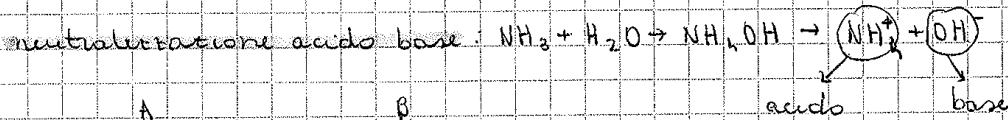
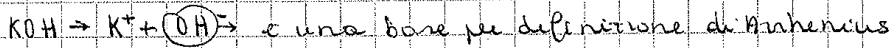
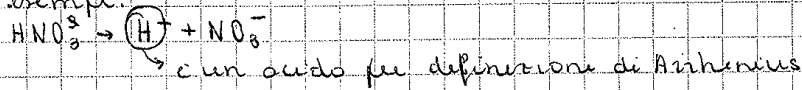


N non influenza su A
 $N \downarrow \Rightarrow \uparrow \alpha \Rightarrow \uparrow A$

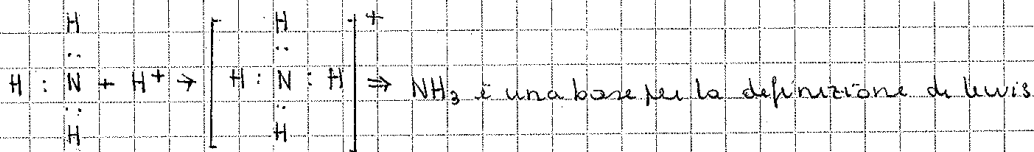
acidi e basi:

- Arrhenius: ogni specie chimica che, sciolta in acqua, libera ioni $H^+ \rightarrow$ acidi, $OH^- \rightarrow$ basi (solo in acqua)
- Arrhenius 2: ogni specie chimica che porta ad un aumento in soluzione, della concentrazione degli ioni $H^+ \rightarrow$ acidi, $OH^- \rightarrow$ basi
- Brønsted-Lowry: ogni specie chimica che in soluzione è capace di donare un protone (H^+) \rightarrow acidi, accettare un protone \rightarrow basi
- Lewis: ogni specie chimica che forma legami dativi agendo da accettore di coppia di elettroni \rightarrow acidi, donatore di coppia di elettroni \rightarrow basi

esempi:

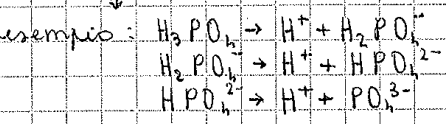


esempi di coppia acido-base coniugata
 l'acido A si trasforma nella base B
 $A \rightleftharpoons B + H^+$

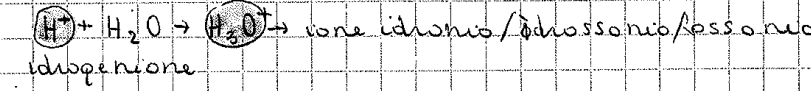


Si noti che l' NH_3 è una base per tutte le definizioni
 l'acqua agisce sia da base che da acido secondo la def. di Brønsted-Lowry

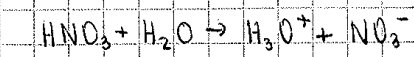
N.B: nel caso degli acidi poliprotici = hanno più di un atomo di idrogeno acido
 la ionizzazione avviene in più stadi, ciascuno corrispondente alla formazione di un solo protone H^+



lo ione H^+ è un protone e quindi non è in grado di esistere libero in una soluzione:
 per questo è sempre unito ad una molecola d'acqua



Per questo, negli acidi il processo di ionizzazione deve essere concepito come una vera e propria reazione tra l'acido e l'acqua.



$K_i \rightarrow$ può essere espressa in funzione di: $\left\{ \begin{array}{l} \text{tipo elettrolita} \\ \text{concentrazione di elettrolita} \\ \text{grado di dissociazione } \alpha \end{array} \right.$

dipende solo ed esclusivamente dalla temperatura

N.B. un acido e una base sono tanto più forti quanto maggiore è la loro costante di ionizzazione

Per gli elettroliti deboli, K_i è un valore molto piccolo $\Rightarrow pK_i = -\log_{10} K_i$

Ricapitolando:

$K_i = \frac{\alpha^2 M}{1-\alpha} \rightarrow$ legge di Ostwald (quando $V=1\ell$)

$M = \text{molalita} = \frac{\text{mol}}{V}$
 $N = n \cdot \text{mol}$

$K_i = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \rightarrow$ quando $M=1 \text{ mol}/\ell$

$K_i = \frac{(n\alpha M)^m (n\alpha M)^n}{M(1-\alpha)} \rightarrow$ in tutti gli altri casi $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

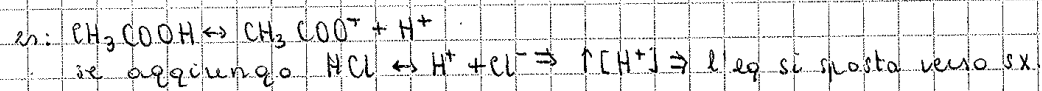
~~effetti~~

Nella diluizione il numero di moli rimane costante

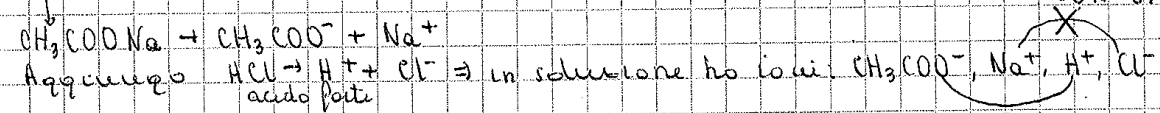
- retroazione dell'ionizzazione \rightarrow effetto dello ione comune

legge dell'azione di massa + principio di Le Chatelier

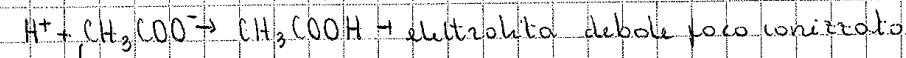
se ad una soluzione di elettrolita debole si aggiunge un secondo elettrolita che abbia ioni comuni al primo, la ionizzazione di questo deve retrocedere, ovvero l'equilibrio si sposta verso sx, in accordo con il principio di Le Chatelier, in quanto aumentando la concentrazione di un prodotto, l'equilibrio deve minimizzare questa modificazione introdotta, producendo più reagenti.



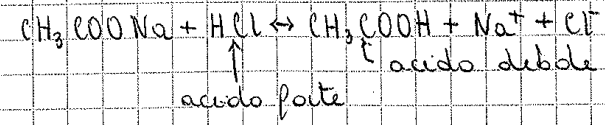
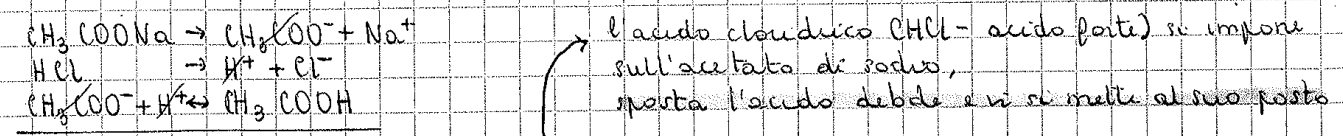
- spostamento degli acidi deboli dalle soluzioni dei loro sali



NON SI LEGA



nuovo equilibrio formato $\Rightarrow \text{H}^+$ tende a legarsi con CH_3COO^-



conclusione: l'aggiunta di un acido forte ad una soluzione acquosa di un sale derivante da un acido debole porta alla formazione di molecole indissociate di quest'ultimo

gli acidi forti spostano gli acidi deboli dalle soluzioni acquose dei loro sali ma non viceversa

I limiti della zona di viraggio corrispondono ad una variazione di $[H^+]$ di circa 100 a 1 e quindi ad una variazione di pH di circa 2 unità.

$$K_i = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \Rightarrow [In^-] = K_i \cdot \frac{[HIn]}{[H^+]} \Rightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{[K_i]}{[H^+]}$$

$[HIn] = [In^-] \rightarrow$ zona di viraggio
 $[In^-] = \begin{cases} < 10 \rightarrow \text{colorazioni degli ioni} \\ > 10,1 \rightarrow \text{colorazione delle molecole indissociate} \end{cases}$

esempi:

① violetto metile	0 violetto 1 2 giallo	② rosso fenolo	6 giallo rosso 7 8 giallo rosso	③ blu timolo	8 giallo 9 10 blu
-------------------	-----------------------------	----------------	---------------------------------------	--------------	-------------------------

NB: CO_2 in acqua si comporta da acido

① prendo phisacco secco (carbonico solido) e metto in acqua dove crea una piccola quantità di blu di bromotimolo

blu di bromotimolo $\begin{cases} 8 \text{ blu} \\ 7 \\ 6 \text{ gialla} \end{cases}$

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ (acido carbonico)

la soluzione diventa gialla $\Rightarrow pH \approx 6$

perché esce del fumo?
 perché il CO_2 freddo condensa l'umidità dell'aria

Per ripristinare il colore dell'indicatore metto NaOH (base) $\rightarrow NaOH + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3$

- prodotto di solubilità: dissoluzione $AB_s \rightleftharpoons AB_{aq}$ \rightarrow va ad equilibrio
 dissociazione $AB_{aq} \rightleftharpoons A^+_{aq} + B^-_{aq}$
 $AB_s \rightleftharpoons A^+_{aq} + B^-_{aq}$

$$K_s = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \Rightarrow K_s = [A^+][B^-]$$

sort. puro prodotto di solubilità \rightarrow dipende solo da T

Il prodotto di solubilità di un elettrolita può essere il prodotto delle concentrazioni in soluzione satura degli ioni in cui l'elettrolita si dissocia, ma se non elevato al proprio coefficiente stechiometrico

riappresenta il valore oltre il quale l'elettrolita allo stato solido precipita

la solubilità di una sostanza in un dato solvente è la massima quantità che si scioglie in condizioni di equilibrio, in un volume definito di solvente, ad una data temperatura

ZONA DI VIRAGGIO: per ogni indicatore esiste una zona di viraggio dell'estensione di 1,5 - 2 unità di pH al di sopra del picco l'indicatore ha un colore e al di sotto un colore diverso.

per valori di pH compresi nella zona di viraggio, la soluzione assume un colore intermedio.

FORNULARIO: stechiometrica
 + gas
 CONVERTITORI: liquidi
 eq. chimici
 termodinamica
 eq. chimici
 cinetico
 eq. chimici

FORNULARIO SULLA TERMOCHIMICA / TERMODINAMICA

reazione isotermica = sviluppa calore (condensazione: g → l)
 " endotermica = assorbe calore (evaporazione: l → g)
 (T e P costante) → ΔE = Q - PΔV → Q = ΔE + PΔV → Q = ΔH
 ΔH / ΔnRT
 1° p. termodinamica ΔE = Q - L = Q - PΔV
 (PΔV = ΔnRT) → R = 0,001987 kcal/K·mol
 T e V costante → ΔE = Q
 ΔV = 0

legge di Hess: la variazione di entalpia in una combinazione lineare delle entalpie delle reazioni parziali

calcolo legge di Hess: ΔH = ΣH_p - ΣH_R
 legge di Kirchhoff: ΔH₂ - ΔH₁ = c_p - c_R (calore molare dei prodotti - calore molare dei reagenti)
 T₂ - T₁

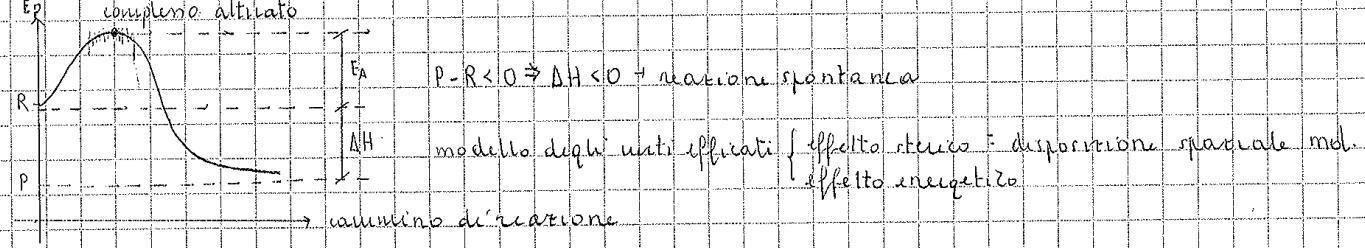
ΔH < 0 → reazione spontanea
 ΔH > 0 → reazione non spontanea
 1 l = 1 dm³
 1 ml = 1 cm³
 l → cm³ × 1000

c = $\frac{Q}{\Delta T}$ capacità termica → c_s = $\frac{Q}{m \Delta T}$ → calore specifico [$\frac{J}{kg \cdot K}$]

ΔS = entropia = $\frac{\Delta Q}{T}$
 per trasform. reversibili ΔS = 0
 ΔQ = 0
 c_m = $\frac{Q}{n \Delta T}$ → calore molare [$\frac{J}{K \cdot mol}$]

eq. di Gibbs: ΔG = ΔH - TΔS
 ↓
 ΔS > 0 } condizioni favorevoli
 ΔH < 0 }
 > 0 reazione non spontanea
 = 0 " all'equilibrio
 < 0 " spontanea

FORNULARIO SULLA CINETICA

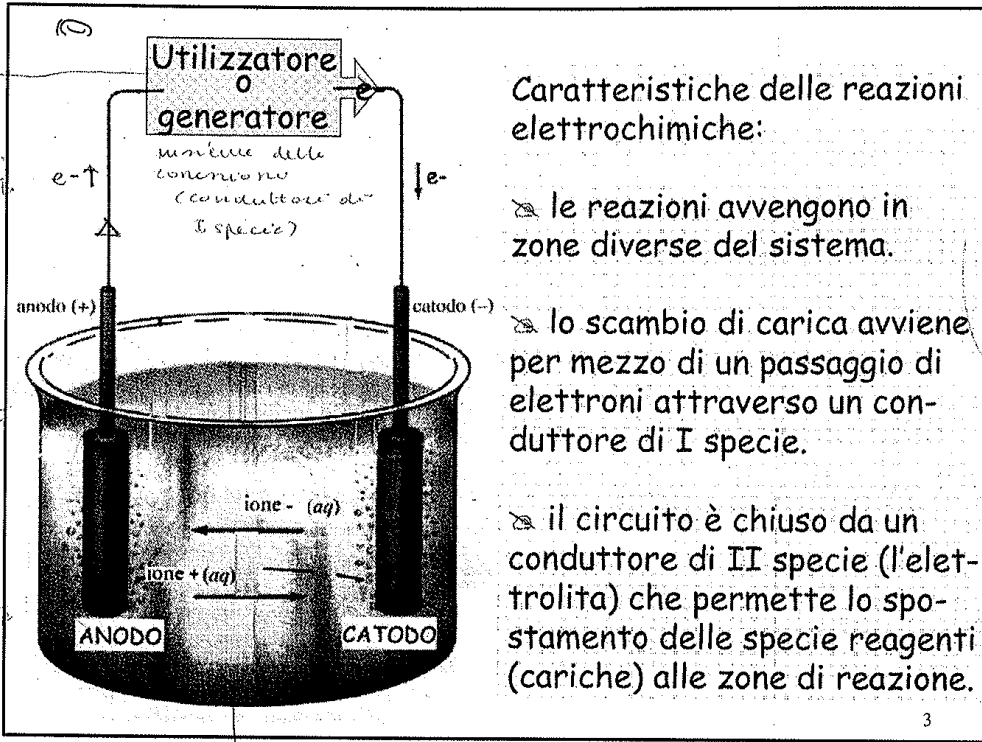


v = k[A]^a[B]^b ordine di reazione = a + b
 aA + bB → cC + dD
 v dipende dalle concentrazioni dei reagenti → diminuisce continuamente fin a quando almeno uno delle specie reagenti si esaurisce (ad annullarsi)
 NB: se la reazione si svolge in più stadi ⇒ v = minimo delle velocità tra i singoli stadi
 k = e^{- $\frac{E_a}{RT}$} → legge di Arrhenius

2 elettrodi: anodo → p. di ossidazione → cede e⁻
 catodo → p. di riduzione → acquista e⁻
 conduttori di I specie che sui sup avviene il processo di ...

lettrolita = sistema che permette lo spostamento delle specie reagenti alle zone di reazione (elettrodi) → permette il movimento delle specie ioniche che devono prendere parte al processo

GENERATORE
 è presente solo nei processi che non avvengono spontaneamente.
 → sempre gli elettroni dell'anodo (dove avviene la l'ossidazione) e quindi vengono liberati elettroni e gli spinge verso il catodo (dove avviene la riduzione e quindi avviene l'acquisto di elettroni)



Caratteristiche delle reazioni elettrochimiche:

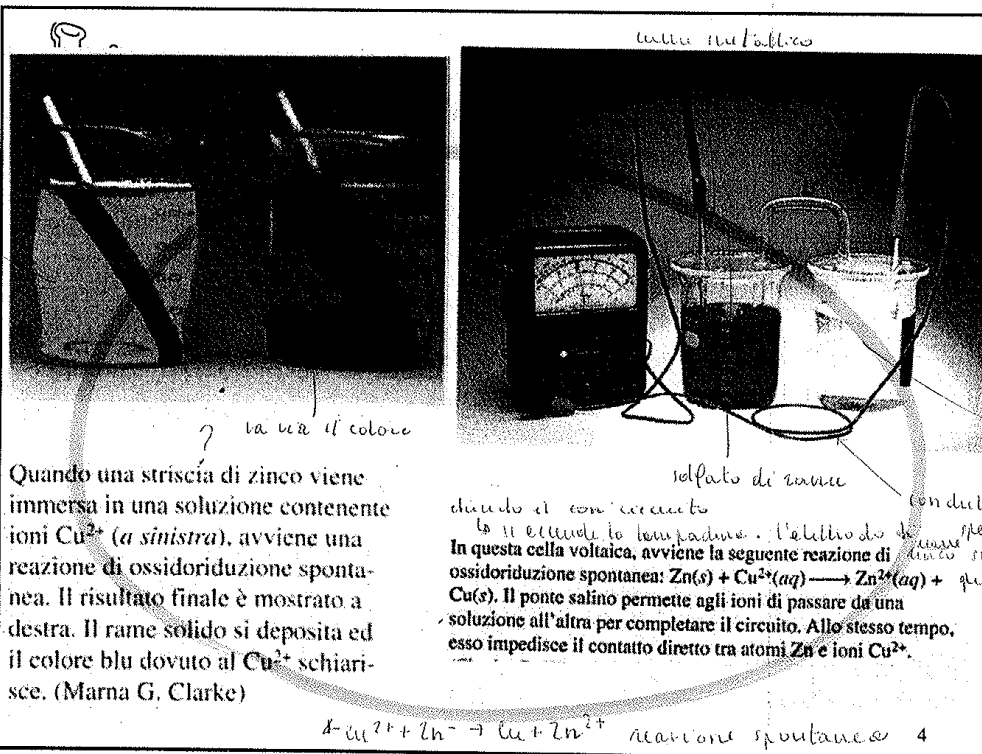
- le reazioni avvengono in zone diverse del sistema.
- lo scambio di carica avviene per mezzo di un passaggio di elettroni attraverso un conduttore di I specie.
- il circuito è chiuso da un conduttore di II specie (l'elettrolita) che permette lo spostamento delle specie reagenti (cariche) alle zone di reazione.

PROCESSI ELETTOCHIMICI AVVENGONO SOLO SE IL CIRCUITO È CHIUSO!
 ↓
 i reagenti e i prodotti vengono messi a contatto tra loro

GENERATORE solo per processi spontanei
 ↓
 utilizzare l'energia elettrica che si sviluppa dal processo (es lampadina)

gli elettroni che vengono da zinco a rame passano dalla lampadina che la fa accendere → guadagnano qualcosa

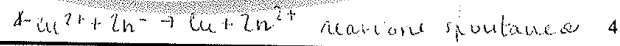
soluzione di elettrolita = conduttore di II specie



esempio
 solfato di rame CuSO₄
 $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Quando una striscia di zinco viene immersa in una soluzione contenente ioni Cu²⁺ (a sinistra), avviene una reazione di ossidoriduzione spontanea. Il risultato finale è mostrato a destra. Il rame solido si deposita ed il colore blu dovuto al Cu²⁺ schiarisce. (Marna G. Clarke)

chiudendo il circuito con un filo di zinco e un filo di rame. In questa cella voltaica, avviene la seguente reazione di ossidoriduzione spontanea: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. Il ponte salino permette agli ioni di passare da una soluzione all'altra per completare il circuito. Allo stesso tempo, esso impedisce il contatto diretto tra atomi Zn e ioni Cu²⁺.



ioni rameici Cu²⁺ si è ridotto ha reagito sulle sup di zinco + catodo zinco
 lo zinc non è un metallo
 ZnSO₄ → soluzione trasparente
 rame + zinco a metallo si è ridotto allo zinco

ELETTROCHIMICA

si ossida = diminuisce massa

- reazioni elettrochimiche

- ① suddividendo la reazione in 2 semireazioni che avvengono in zone di spazio diverse
- ② trasferimento di elettroni dalla sostanza che si ossida a quella che si riduce

conduttore di I specie } generatore
 ↓ } utilizzatore

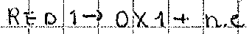
il passaggio di corrente è legato ad un flusso di elettroni, senza trasporto di materia

③ circuito chiuso da conduttore di II specie → soluzione di elettroliti

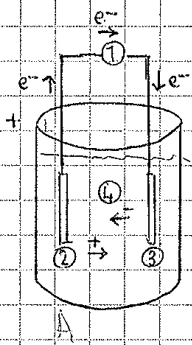
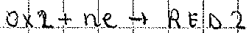
migrazione di ioni = trasporto di materia da specie reagente alle zone di reazione

le reazioni elettrochimiche sono reazioni chimiche in cui, mediante il passaggio di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce, attraverso un conduttore di I specie, hanno luogo i processi di ossido-riduzione.

reazione anodica → ossidazione ↑ N.O (perde elettroni) (AN.OX)



reazione catodica → riduzione ↓ N.O (acquista elettroni) (C.R.E.D)



① utilizzatore o generatore
 conduttore di I specie → insieme delle connessioni

② anodo → ossidazione (perde e⁻) } elettrodi
 ③ catodo → riduzione (acquista e⁻) }

④ soluzione di elettroliti
 ↓ sostanze che in solventi opportuni conducono corrente elettrica

sist. che permette lo spostamento delle specie reagenti alla zona di reazione, ovvero permette il movimento delle specie ioniche che devono compiere parte al processo

- generatore = solo nei processi che non avvengono spontaneamente
 pompa gli elettroliti dell'anodo (dove avviene l'ox → vengono liberati e⁻) e gli spinge verso il catodo

- utilizzatore = solo nei processi spontanei
 utilizza l'energia elettrica che viene liberata dal processo

Ricorda: i processi elettrochimici avvengono solo se il circuito è chiuso

- processo non spontaneo → uso il generatore
 alla elettrolitica (elettrolizzatore) → trasformo il processo da non spontaneo a spontaneo collegando gli elettrodi

trasformo il processo non spontaneo }
 in un processo elettrochimico spontaneo } = **ELETTROLISI** → ha senso parlare di elettrolisi solo per i processi non spontanei
 nelle stesse condizioni in cui non è spontaneo

obbigo la reazione ad avvenire nelle condizioni in cui non è spontanea

trasformo processo n.s → p.s ⇒ **ENERGIA ELETTRICA**
 ↓
 energia chimica

- equilibrio elettrochimico: dalla termodinamica sappiamo che, per le reazioni chimiche,
 $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$

- spontanea $\rightarrow \Delta G < 0$
- equilibrio $\rightarrow \Delta G = 0$
- non spontanea $\rightarrow \Delta G > 0$

Per i processi elettrochimici, devo tener del lavoro elettrico.

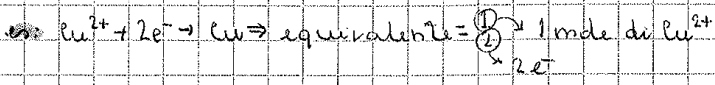
legge di Faraday \rightarrow 1° legge imp. \leftarrow Faraday $\leftarrow n F F^{\circ}$

- $n = n$ elettroni trasferiti durante il processo redox per una mole di prodotto
- F° : potenziale reversibile in condizioni normali

quantità di elettricità trasportata durante da 1 mole di prodotto

"Al passaggio di un Numero Avogadro di elettroni attraverso il conduttore di 1 specie, si ha la produzione di un equivalente di prodotti di reazione da ogni elettrodo"

si ottiene dividendo n° mol della sostanza per la variazione di elettroni subita durante la riduzione o ossidazione



Faraday = carica di una mole di elettroni
 carica di un elettrone \times numero di Avogadro

$$F = 1,602 \cdot 10^{-19} C \cdot 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1} = 96485 C/mol \approx 96500 C/mol = 1F$$

dalla definizione del Faraday è possibile ricavare il numero di Avogadro nota la carica dell'elettrone

$$96500 : 1eq = Qc : Xeq$$

$Qc = I \cdot t$ { intensità di corrente [A]
 tempo [s]

esperimento:

• processo elettrochimico in cui si ha la deposizione di Ag metallico al catodo
 $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$

l'argento si deposita sul catodo

si pesa il catodo fino ad arrivare ad una quantità di Ag depositato = P.N

Quando il catodo pesa quanto il catodo iniziale + P.N si ferma il processo e si misura la quantità di carica passata

$N =$ carica passata / carica dell'elettrone

quindi \Rightarrow processo elettrochimico \rightarrow equilibrio se $\Delta G + nFE = 0 \rightarrow$ equilibrio

E° è positivo quando la reazione è spontanea $\leftarrow \Delta G = -nFE$

- $E > 0 \Rightarrow -nFE < 0 \Rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ spontanea (fila)
- $E < 0 \Rightarrow -nFE > 0 \Rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ non spontanea (cella elett.)

- misura del potenziale reversibile di elettrodo = NO misura sperimentale diretta

• potenziale reversibile = potenziale misurato nelle condizioni di equilibrio che ottiene se facciamo avvenire il processo attraverso un numero infinito di stadi infinitesimi

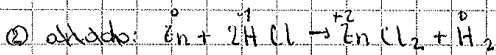
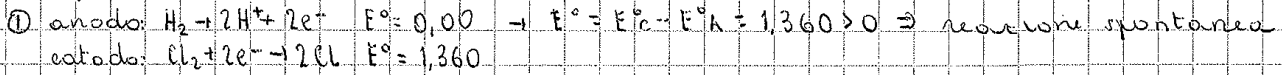
• condizioni elettrochimiche normali: $T = 298 K = 25^{\circ}C$
 concentrazione specie in soluzione = 1M

• elettrodo di riferimento = elettrodo normale di idrogeno

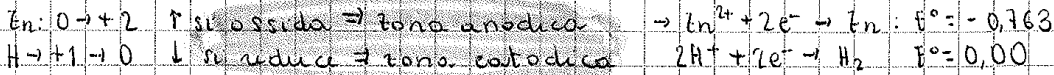
potenziale di riduzione dell'elettrodo (anodo) = 0V \rightarrow per convenzione
 $E = E_c - E_A \Rightarrow E = E_c$ (visto che $-E_A = 0$)

in questo modo, il valore E che ottengo coincide con il potenziale di riduzione sul catodo

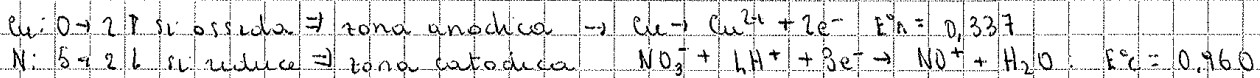
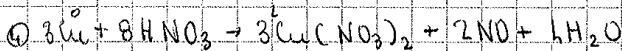
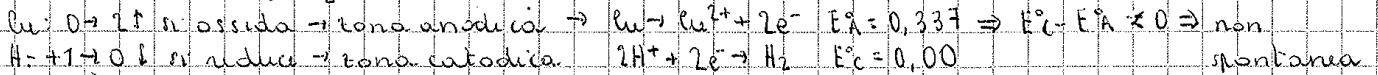
esempi:



scuro le due semireazioni che avvengono vedendo chi si ossida e chi si riduce



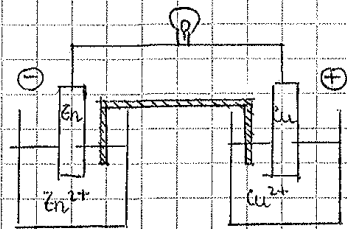
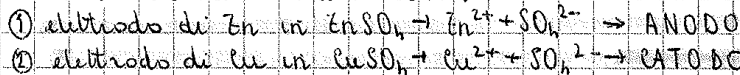
$E^{\circ} = E^{\circ}_c - E^{\circ}_A > 0 \Rightarrow$ reazione spontanea



$E^{\circ} = E^{\circ}_c - E^{\circ}_A > 0 \Rightarrow$ reazione spontanea

pila Daniell (esperienza di laboratorio)

è costituita da 2 semielementi:



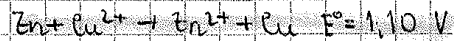
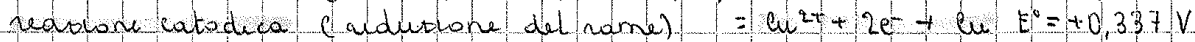
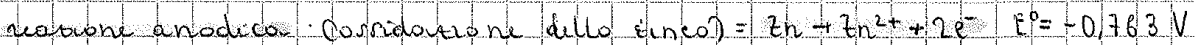
circuito esterno = metallo ⇒ conduttore di 1° specie

assicura il collegamento dei due elettrodi all'eventuale utilizzatore

setto poroso / ponte salino = evita che le soluzioni delle due semicelle si mescolino, pur consentendo il trasferimento di ione

tubo di vetro con un'opportuna soluzione di un elettrolita come KCl, KNO₃

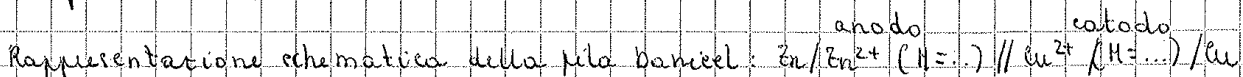
per produzione di corrente elettrica e per evitare l'elettrolisi durante il funzionamento della pila



Quando si chiude il circuito, il comparto anodico manda elettrone e quello catodico li riceve mediante il conduttore esterno e l'utilizzatore riceve il lavoro elettrico corrispondente

Di conseguenza altro zinco deve passare in soluzione per ripartire gli elettroni perduti e altri Cu^{2+} abbandoneranno la soluzione trasformandosi in atome neutri

la pila Daniell è completamente scarica quando si consuma la lamina di zinco, perché non possono più essere ridotti che di conseguenza non possono passare nel comparto catodico



N.B. se avessimo considerato la reazione $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ e avessimo applicato la legge di Nernst non sarebbe cambiato niente, infatti:

$$E = \left(0,0 - 0,0591 \log \frac{1}{[H^+]} \right) - 0 = -0,0591 \log [H^+]^{-1} = 0,0592 \log [H^+] = -0,0592 \text{ pH} \rightarrow \text{pH} = -\frac{E}{0,0592}$$

Conclusione: la legge di Nernst non dipende da come scendiamo la reazione, l'importante è che è bilanciata

pag 378

sovratensione η = parte di energia spesa o richiesta per far avvenire la reazione
 $\eta = V(I) - E$ elettrochimica vera e propria

differenza tra potenziale di lavoro (da fornire o ottenuto) per unità di carica e tensione di potenziale reversibile = differenza tra la tensione agli elettrodi di un sistema elettrochimico quando è attraversato da una corrente I e la sua tensione di equilibrio a circuito aperto (E)

es. se ho una reazione che produce gas, alla superficie di elettrodo dove produce idrogeno possono vedersi le bolle

la formazione di queste bolle richiede energia (η) che attraversa il sistema, maggiore è la corrente che attraversa il sistema, maggiore è la sovratensione energetica

η per parte = numero una parte di energia che deve fornire una certa quantità di energia del potenziale reversibile perché parte di energia verrà utilizzata per ipotesi secondarie

IMPORTANTE!

η contiene tutti i termini di energia usati negli stadi di reazione

energia necessaria per i processi secondari, grazie ai quali fa avvenire il processo elettrochimico \rightarrow la reazione elettrochimica che avviene ad un singolo elettrodo è il risultato di diversi stadi in serie \rightarrow ogni stadio richiede lavoro elettrico

considerazioni su η
 dipende dalla natura dell'elettrodo e da quella della superficie dell'elettrodo
 $\eta_{\text{gas}} \gg \eta_{\text{metalli}}$
 è spesso trascurabile (no per mercurio e grafite)
 per minimizzare la sovratensione nell'elettrodo normale a idrogeno uso platino spugnoso \rightarrow perché la superficie reale aumenta con l'irregolarità della superficie

$\eta = 0 \rightarrow V(I) = E \rightarrow$ corrente nulla \rightarrow il sistema è in condizioni di reversibilità
 potenziale di lavoro = potenziale reversibile

non avvengono né i processi secondari, né i processi elettrochimici

$\eta < 0 \rightarrow V(I) - E < 0 \Rightarrow V(I) < E$
 ovvero $V(I) = E + \eta$ con $\eta < 0$
 cioè \rightarrow la tensione di lavoro $V(>0)$ è minore della tensione reversibile (ad E aggiungo una cosa <0)
 elettrolizzatore \rightarrow la tensione di elettrodi (<0) è maggiore di quella reversibile
 $V(I) > E$

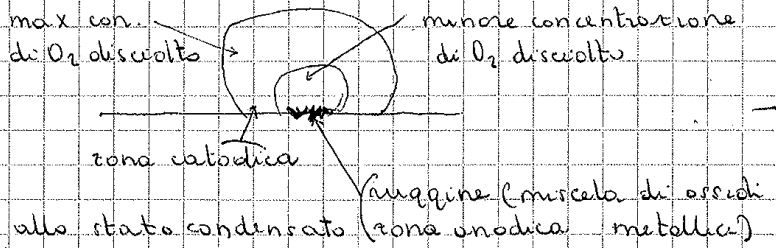
caduta ohmica: lavoro in più richiesto per spostare le cariche ioniche nell'elettrolita e dovuta alla resistenza che l'elettrolita oppone al passaggio di corrente
 ΔR = lavoro necessario a vincere la resistenza dell'elettrolita al trasporto di ioni

$V(I) = E + (\eta + RI) \rightarrow$ concentrazione elettrolita
 $\uparrow RI \rightarrow$ intensità di carica = n° e⁻ nell'unità di tempo
 \uparrow velocità di reazione, $\uparrow I \rightarrow \uparrow E - V(I)$

conclusione: per un elettrolizzatore la tensione da applicare alla cella per avere una corrente I è maggiore di quella a circuito aperto del terminale $(\eta + RI) < 0, V, E < 0$
 per una pila la tensione che si ottiene per una corrente I è minore di quella a circuito aperto di un analogo terminale $(\eta + RI) < 0, V, E > 0$

Corrosione dei materiali metallici

fenomeno che provoca il deterioramento del materiale causato dall'iniziazione chimico-fisica dello stesso con l'ambiente circostante



• **corrosione umida** = presenza di H₂O allo stato condensato (zona anodica metallica)
 secca = assenza di H₂O condensato

fenomeno elettrochimico → processo redox spontaneo (E > 0)

reazione anodica = dissoluzione del metallo
 $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ (ossidazione)

reazione catodica = riduzione dell'ossigeno atmosferico
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (riduzione)

Dato la bassa solubilità dell'O₂ in acqua, solo sulla superficie della goccia, quello a più diretto contatto con l'atmosfera si avrà la maggior presenza di O₂ disciolto. In quella zona si avrà alla superficie del metallo che agisce da elettrodo più anodico il processo anodico.

potenziale d'elettrodo all'equilibrio = 0,15 V

Al centro della goccia, sulla superficie metallica, non essendo ossigeno disciolto, si ha la reazione di oss. del metallo con formazione dell'ossido dello stesso

potenziale d'elettrodo (supponendo [Fe²⁺]) = -0,61 V

si viene ad avere quindi una zona anodica, al centro della goccia, una zona catodica ai margini della goccia.

Il conduttore di T specie è la lamina stessa del metallo.

l'elettrolita è l'acqua della goccia.

Qui istante casualmente si creeranno delle zone anodiche e catodiche che dureranno pochi secondi in modo che, statisticamente si ogni punto della superficie risulta corroso nella stessa maniera.

Il processo può essere facilitato dalla presenza nel velo di umidità di ioni derivanti sia da gas disciolti sia per l'eventuale presenza di sali contaminanti sulla superficie.

- **metalli attivi** = in presenza di O₂ e umidità si ossidano spontaneamente formando la ruggine (miscela di ossidi metallici)

- **metalli che non soffrono della corrosione atmosferica** perché la ddp della cella con la reazione dell'ossigeno ha un valore negativo (es: Ag, Au)

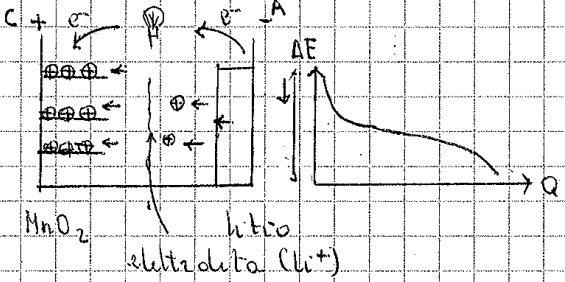
- **metalli passivi** = pur essendo attivi, non presentano all'atmosfera gli effetti della corrosione, perché reagiscono fortemente con l'ossigeno dell'atmosfera formando però uno strato di ossido fortemente rigillante e non conduttivo che isola il metallo sottostante proteggendolo.
 PASSIVATO (es: Zn, Al)

accumulatore al litio metallico

litio $\left\{ \begin{array}{l} \text{piccole dimensioni} \\ \text{massa atomica} \\ \text{potenziale di elettrodo} \end{array} \right. \rightarrow \text{genera e accumula energia per via elettrochimica}$

① $\left\{ \begin{array}{l} \text{elettrodo di litio al polo negativo} \\ \text{elettrolita = soluzione non acquosa di un sale di litio} \rightarrow \text{se fono acquosa} \rightarrow \text{oss di litio in modo esplosivo} \\ \text{elettrodi ad intercalazione al polo positivo} \end{array} \right.$
 materiali con particolari strutture aperte che consentono l'inserimento reversibile di particelle piccolissime (ioni di litio)
 all'interno del loro reticolo cristallino

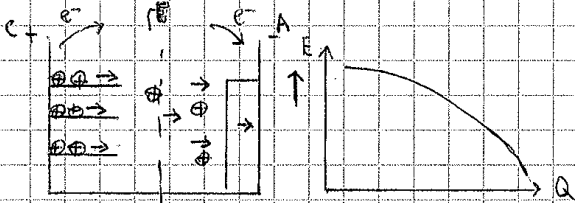
② SCARICA



- il litio si ossida al polo **positivo** negativo producendo ioni litio $\rightarrow \text{Li}^+$
- \oplus migrano verso l'elettrodo positivo grazie all'elettrolita
- all'elettrodo positivo c'è una specie (MnO_2) che si riduce $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$

gli ioni litio si dispongono sul polo positivo per ristabilire la neutralità elettrica
 si scarica perché esaurisce il reagente e il ΔE va a zero

③ CARICA



- al polo positivo si ha l'ossidazione della specie che si era ridotta
- diminuisce la carica negativa e gli ioni litio abbandonano il polo positivo per mantenere la elettroneutralità, grazie all'elettrolita
- Li^+ raggiungono il polo negativo dove si riducono a litio metallico

il potenziale si ristabilisce \rightarrow carica \leftarrow litio metallico

④ difetti

- soluzione non acquosa di un sale di litio per non creare reazioni esplosive e dividere l'elettrodo + dal -
- alta reattività del litio \rightarrow causa accidentalmente delle esplosioni problema di sicurezza e affidabilità.

CICLABILITÀ

il litio, reagendo con l'elettrolita con cui viene a contatto, forma uno strato passivante che limita le caratteristiche di carica e scarica.

penetrazione \rightarrow superficie non uniforme con formazione di dispositivi dendritici

possono provocare corti circuiti interni

cicli di scarica e carica \rightarrow capacità = qnt di carica che una cella può dare quando viene scaricata

- pila a combustibile (Grove, 1839-1842)

genera energia elettrica quando i reagenti sono messi in diretto contatto con gli elettrodi.

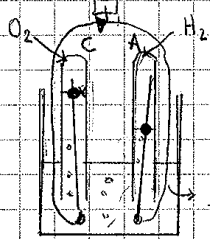
pila di Grove $\left\{ \begin{array}{l} \text{idrogeno} \\ \text{elettrolita acido} \\ \text{ossigeno} \end{array} \right.$

① riduzione (catodo) = OSSIGENO, ossidazione (anodo) = IDROGENO

viene fornito impiegando l'aria

buone caratteristiche cinetiche anche al di sotto dei 100°C.

Si potrebbe usare anche il cloro (anziché l'ossigeno) ma è tossico e nocivo.



elettrolisi dell'acqua: $H_2O \rightarrow H_2 + O_2$ non spontanea, richiede corrente elettrica

se si fa la reazione contraria sviluppa energia elettrica
 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
 produzione spontanea di acqua

all'anodo: ossidazione dell'idrogeno gassoso: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
 libera energia

al catodo: l'ossigeno reagisce con gli elettroni provenienti dall'anodo e dagli ioni H^+ dell'elettrolita per formare acqua.



arrivano al catodo passando dall'elettrolita*
 arrivano al catodo passando dal circuito elettrico

* elettrolita = soluzione acida
 contiene ioni H^+ liberi \rightarrow buon elettrolita

② difetto: la corrente prodotta è poca

il sistema elettrochimico: la velocità dipende dall'interfaccia
 la zona di contatto tra gas, elettrodo ed elettrolita è piccola
 grande distanza tra elettrodi: elettrolita pone una certa resistenza al flusso
 delle correnti elettriche

all'anodo ho: H_2, H^+ , superficie di elettrodo \rightarrow 3 fasi

piccola interfase \Rightarrow n° di siti nell'unità di tempo è bassa \Rightarrow n° siti efficaci è bassa
 \Rightarrow velocità è bassa

③ come aumento la velocità?

$\uparrow I \Rightarrow$ legge di Arrhenius
 \uparrow superficie di contatto (siti efficaci)
 catalizzatore

1) $\uparrow T$: il sistema deve sopportare alte temperature

2) elettrodi progettati in modo da avere un'alta area di contatto con l'elettrolita

materiali porosi in modo che l'area reale sia centinaia e anche migliaia di volte l'area geometrica

3) catalizzatore = platino \rightarrow si aggiunge in grani nanometrici all'elettrodo

