



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1235

DATA: 27/10/2014

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Lamberti D.

MATERIA: Chimica sperimentale

Prof. Penazzi

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

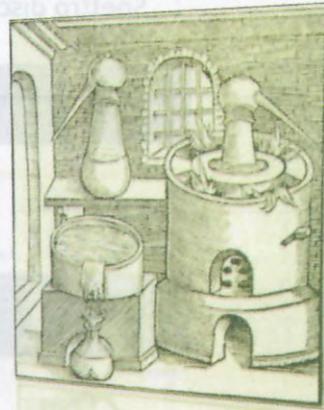
Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica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

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

CHISPER A. A. 2013 - 14

INIZI DELLA CHIMICA MODERNA

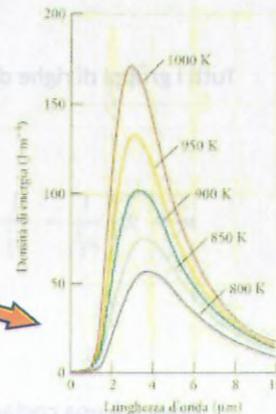
Modello atomico  
Il legame covalente



Il modello dell'atomo (l'inizio della chimica moderna)

Il mistero della radiazione del *corpo nero*  
Il *corpo nero* è un corpo che assorbe o emette secondo tutte le lunghezze d'onda senza preferenze per particolari lunghezze d'onda. Sperimentalmente, riscaldando il corpo nero

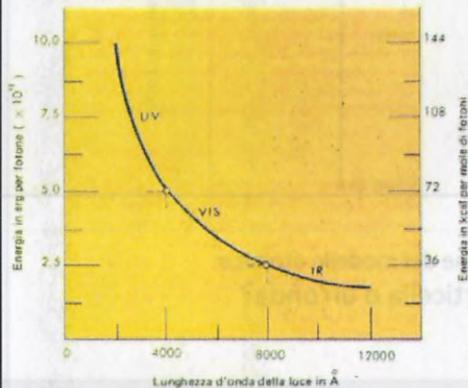
Servendosi della fisica classica, gli scienziati misero a punto un modello del corpo nero che prevedeva l'emissione a qualsiasi temperatura di riscaldamento il corpo nero dovesse emettere anche radiazioni ultraviolette, raggi x e  $\gamma$ . Perfino il corpo umano avrebbe dovuto brillare nel buio.



**Figura 1.12** Intensità della radiazione emessa da un corpo nero in funzione della lunghezza d'onda. Aumentando la temperatura, l'energia totale emessa (l'area sottostante le curve) aumenta bruscamente, e la massima intensità di emissione si sposta verso le lunghezze d'onda minori. (Per ottenere l'energia in un volume  $V$  e alle lunghezze d'onda  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$ , occorre moltiplicare la densità dell'energia per  $V$  e per  $\Delta\lambda$ .)

### Max Planck (1900) teoria della quantizzazione

L'energia viene trasportata dalle radiazioni elettromagnetiche in quantità fisse e costanti, pacchetti discreti, detti **quanti**. L'energia trasportata da un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione.



$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

h: cost. di Planck  $6.62 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

I FAC 2008-09

5

L'esistenza del fotone e la relazione tra la sua energia e la frequenza dell'onda emessa spiegano lo spettro a righe dell'idrogeno:

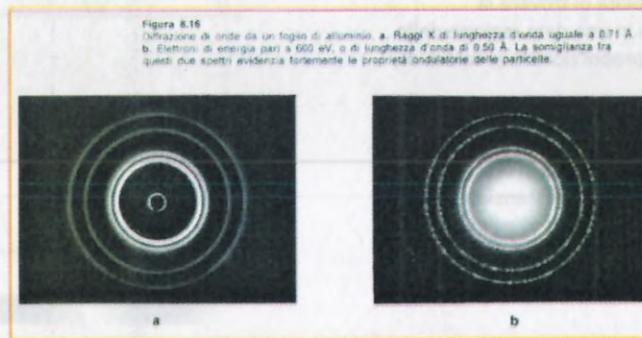
Gli atomi di idrogeno possono essere eccitati a vari livelli energetici in numero finito. Il passaggio da un livello superiore ad un livello inferiore corrisponde alla emissione di un fotone la cui energia corrisponde alla differenza delle energie dei livelli di partenza e arrivo:

$$h\nu = E_{sup} - E_{inf}$$

Se le energie a destra sono proporzionali a  $hR/n_2$  allora si può giustificare la formula di Rydberg. E' un risultato importante che prova la efficacia della legge di Planck.

Questo risultato è una prova della natura corpuscolare della luce

Per un elettrone avente una  $v$  di  $6 \cdot 10^7$  cm/s, corrispondente a circa 1 eV,  $\lambda$  è dell'ordine dei 10 Å. Elettroni a maggior energia con maggiore  $p$  avranno  $\lambda$  minore, dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nei cristalli. Infatti, come i raggi X che hanno una  $\lambda$  simile, gli elettroni presentano il fenomeno della diffrazione quando attraversano un reticolo cristallino che ha dimensioni simili alla loro  $\lambda$  (Davisson e Germer monocristallo di Ni). Anche ad altri corpi possono essere associate opportune  $\lambda$  (pallone da calcio).



9

**Principio di indeterminazione (Heisenberg 1927)**

Il prodotto dell'incertezza con cui si conosce la posizione di un corpo per l'incertezza con cui si conosce la sua quantità di moto è sempre maggiore o uguale a  $h/4\pi$

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h/4\pi$$

$\Delta x$  e  $\Delta(mv)$ : errori commessi nella misura;  $h$ : costante di Planck

Espressione alternativa:

$$\Delta x \cdot \Delta(p) \approx 2h$$

Supponiamo di determinare la posizione dell'elettrone con una incertezza di 0.001 Å,  $\Delta x = 10^{-11}$  cm, si ha applicando l'equazione:

$$\Delta p = \Delta(mv) = 2 \cdot 6.6 \cdot 10^{-27} (g \text{ cm}^2 / s) / 10^{-11} \text{ cm} = 13.2 \cdot 10^{-16} g \text{ cm/s.}$$

Tale incertezza nel momento sarebbe trascurabile a livello macroscopico ma non in sistemi riguardanti gli elettroni dove si ha a che fare con masse dell'ordine di  $10^{-27}$  g.

10

Modello atomico dell'idrogeno

La descrizione del comportamento dell'elettrone nell'atomo di idrogeno (livelli energetici permessi) si trovano formulando e risolvendo la equazione di Schrödinger idonea. Ciò esige che si introduca l'espressione appropriata dell'energia potenziale:

$$V(r) = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Risolviendo l'equazione corrispondente, Schrodinger trovò che i livelli di energia permessi per gli elettroni erano:

$$E_n = -\frac{h\mathcal{R}}{n^2} \quad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

R risulta  $3.29 \times 10^{15}$  Hz cioè lo stesso valore della costante di Rydberg trovata sperimentalmente

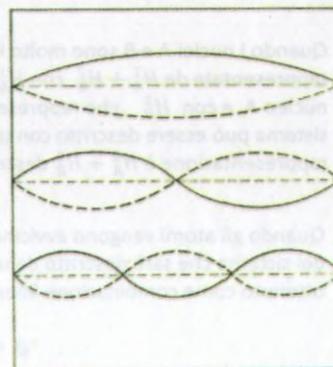
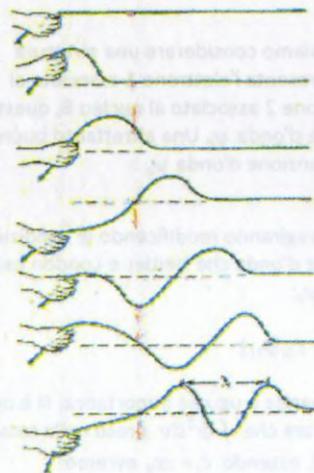


Fig. 3.4 Soluzioni accettabili dell'equazione d'onda per le vibrazioni di una corda tesa.

$$(d^2f(x)/dx^2) = -(4\pi^2/\lambda^2)f(x)$$

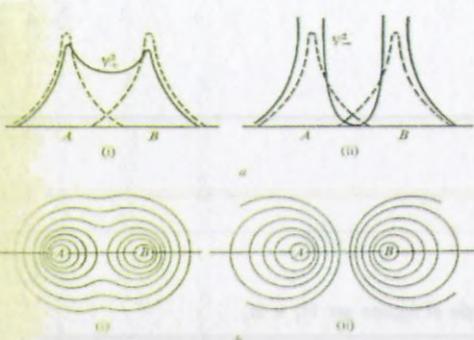


Fig. 8.2 La molecola ione idrogeno: (a)  $\psi_+^2$  o (ii)  $\psi_-^2$ ; (b) contorni elettronici, linee di uguale densità elettronica; le linee tratteggiate rappresentano (i)  $\psi_+^2$  o (ii)  $\psi_-^2$ ; le linee piene (i)  $\psi_+^2$  e (ii)  $\psi_-^2$ .

Un diagramma di energia mostra un minimo per la curva relativa a  $\psi_+$ . L'energia e la distanza di legame ( 3.14 eV, 0.87Å) sono grossolanamente corrispondenti a quelli misurati (4.75 eV , 0.74 Å). Il calcolo può essere migliorato considerando due altri possibili sistemi considerando due altri possibili sistemi:

$$H_A + H_B^{1,2} \text{ descritto da } \psi_{III};$$

$$H_A^{1,2} + H_B \text{ descritto da } \psi_{IV}.$$

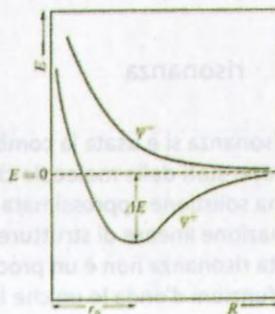
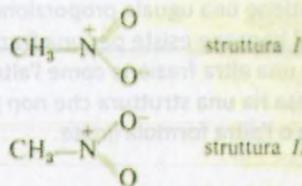


Fig. 8.3 Molecola ione idrogeno: variazione dell'energia con la distanza internucleare.

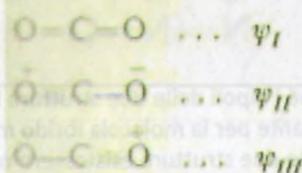
Chi introdusse anche queste due nella combinazione delle autofunzioni trovò 3.21 eV come en. di dissociazione e una lunghezza di legame 0.884 Å.

Nel **nitrometano** studi sperimentali hanno provato che i legami azoto-ossigeno hanno la stessa lunghezza di legame.  
Lo stato reale della molecola è descritto dalle strutture I e II, noi scriviamo la funzione d'onda della molecola come:

$$\psi = N\{c_I\psi_I + c_{II}\psi_{II}\}$$



Al **biossido di carbonio** è stata data per lungo tempo la struttura  $O=C=O$ . E' stato però provato sperimentalmente che la lunghezza del legame C-O è 1.15 Å mentre la lunghezza di un normale doppio legame C-O è 1.22 Å e quella per il triplo legame 1.10 Å cosicchè il legame nell'anidride sembra essere intermedio tra un doppio ed un triplo legame. Ciò può essere spiegato con tre strutture ipotetiche:

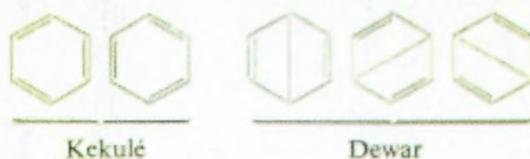


Cosicchè:  $\psi = N\{c_I\psi_I + c_{II}\psi_{II} + c_{III}\psi_{III}\}$  Descrive lo stato reale della molecola.

#### Aspetto energetico

La presenza della risonanza è anche evidenziata da considerazioni energetiche: l'energia di legame di un doppio leg. C-O è 175 kcal quindi la energia di formazione di  $CO_2$  dovrebbe essere 350 kcal. In realtà la energia è 383 kcal, la differenza è la energia di risonanza.

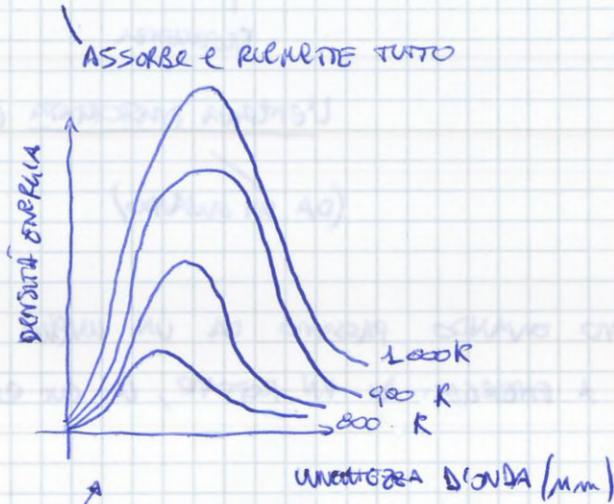
La risonanza spiega perché la molecola del **benzene** sia particolarmente stabile:



MODELLO ATOMICO → INIZIO DELLA CHIMICA MODERNA

→ IL MISTERO DELLA RADIAZIONE DEL CORPO NERO

IL CORPO NERO È UN CORPO CHE ASSORBE O EMETTE ENERGIA SECONDO TUTTE LE LUNGHEZZE D'ONDA SENZA PREFERENZE PER PARTICOLARI LUNGHEZZE D'ONDA.



→ COSA SUCCEDEREBBE SCALDANDO IL CORPO NERO.

UN TEMPO SI PENSAVA CHE QUALSIASI OGGETTO ASSORBISSE E EMETTESSE QUALSIASI LUNGHEZZA D'ONDA → MA È COME SE UNO EMETTESSE/ASSORBISSE RAGGI GAMMA! E POI NON ESISTEREBBE LA NOTTE → NON FUNZIONA!

→ SPETTRO DISCONTINUO DELL'IDROGENO

SE BOMBARDO IDROGENO CON TUTTE LE LUNGHEZZE D'ONDA, ESSO EMETTE SOLO DETERMINATE LUNGHEZZE E NON TUTTE!

PER SPIEGARE QUESTO INTERIEME SERIE DI BALMER, PER DIRE DOVE SONO EMISIONI

$$1/n$$

TUTTI I GRUPPI DI RAGGIE DELLO SPETTRO SI POSSONO VEDERE CON

$$\nu = R \left( \frac{1}{m_1^2} - \frac{1}{m_2^2} \right)$$

↑  
 COSTANTE DI RYDBERG  
 ↓  
 EMPIRICA

$$m_1 = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$m_2 = m_1 + 1, m_1 + 2, \dots$$

→ AVVICINANDOCI ALLA DEFINIZIONE DI MODELLO ATOMICO: ATOMO PARTICELLA O ONDA?

### IPOTESI DI DE BROGLIE

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$p = \epsilon$  IL MOMENTO  $mv$

IPOTESI LA NATURA DUALISTICA DELLA LUCE → SI CHIEDE SE NON POTEBBE ESSERE COSÌ ANCHE PER ATOMI!

PER UN  $e^-$  CON  $v = 0.10^7$  cm/s,  $\lambda$  DELL'ORDINE DI  $10 \text{ \AA}$  (CIRCA DISTANZA TRA ATOMI IN UN CRISTALLO)

PER  $\lambda = \frac{h}{p} \rightarrow e^-$  CON MAGGIORE  $p \rightarrow$  MINORE  $\lambda$

$e^-$ , COME I RAGGI X, HANNO  $\lambda$  SIMILI → PRESENTANO FENOMENO DI DIFFRAZIONE QUANDO ATTRAVER-

A DISTANZA TRA ATOMI NEL CRISTALLO

SONO UN CRISTALLO CON DIMENSIONI SIMILI ALLA LORO  $\lambda$  (DAVISSEYON e GERHARD MONOCRISTALLO DI Ni). ANCHE AD ALTRI CORPI POSSONO ESSERE ASSOCIATI  $\lambda$  (ALTRON DA CALCO)

→ DAVISSEYON-GERHARD SCOPRONO CHE  $e^-$  HANNO DIFFRAZIONE, PROPRIO COME I RAGGI X → NATURA ONDULATORIA  $e^-$

### PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE - HEISENBERG

IL PRODOTTO DELL'INCERTEZZA CON CUI SI CONOSCE POSIZIONE PER INCERTEZZA CON CUI SI CONOSCE QUANTITÀ DI MOTO È MAGGIORE O UGUALE A  $h/4\pi$

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h/4\pi$$

OPPURE,

$$\Delta x \cdot \Delta(p) \geq h/4\pi$$

POSIZIONE

$\Delta x$  e  $\Delta(mv)$  A LIVELLO MACROSCOPICO SAREBBERO TRASCURABILI, MA NON UN SISTEMI IN UN SENSO COME GLI ELETTRONI → MASSA DI ORDINE DI GRANDEZZA DI  $10^{-27}$  g !!!

→ SOSTITUIAMO

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m (E-V)}{h^2} \psi$$

$$\text{HO } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

→ QUINDI VENE,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \psi$$

→ METTIAMO EQUAZIONE IN FORMA CANONICA

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E-V) \psi$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi} \quad \text{EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER}$$

CONSENTE IL CALCOLO DELLA FUNZIONE D'ONDA.

L'EQUAZIONE DI UNA PARTICELLA DI MASSA  $m$  IN MOTO ENTRO UNA REGIONE IN CUI ENERGIA POTENZIALE È  $V(x)$  È:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

→ NORMALMENTE SI SCRIVE:

$$H\psi = E\psi$$

HAMILTONIANO      ORBITALE ATOMICO

### MODELLO ATOMICO DELL'IDROGENO

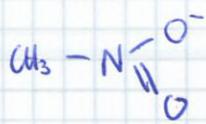
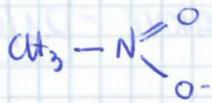
PER DESCRIVERE COMPORTAMENTO DI  $e^-$  IN  $H$  SI RISOLVE EQUAZIONE SCHRÖDINGER  
CUI BISOGNA INTRODURRE VALORE OPPORTUNO DI  $V(x)$

$$V(r) = \frac{e)(te)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

RISOLVENDO EQUAZIONE SI TROVA CHE

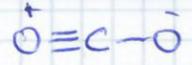
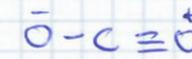
$$E = -\frac{\hbar R}{n^2} \rightarrow R = \frac{m e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

LEVEL ENERGETICI PERMESSI AGLI  $e^-$



$$\rightarrow \Psi = N (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$

DESCRIVE LO STATO REALE  
DELLA MOLECOLA


 $\psi_1$ 

 $\psi_2$ 

 $\psi_3$ 

LEGALE DI  $\text{CO}_2$  CON  
COMPRESA TRA DOPIO E TRIPLO LEGAME

UNIVALENZA

$$\Psi = N (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3)$$

→ ASPETTO ENERGETICO

PRINCIPIO PER IL PER ESEMPLO GLI AROMATICI SONO MOLTO STABILI



FORMULE RISONANZA DI DOWAR

MODELLO ATOMICO → UTILE PER ATOMI ISOLATI

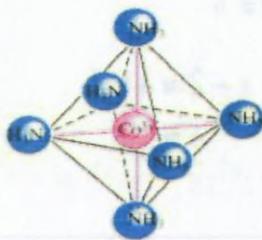
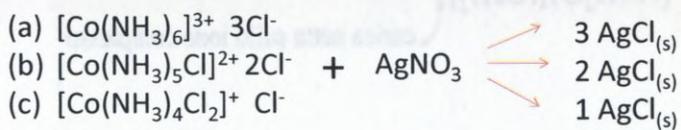
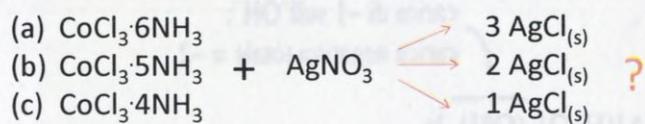
PER DESCRIVERE UN SISTEMA LEGATO → USO COMBINAZIONE LINEARE → COMPLETTO

## COMPOSTI DI COORDINAZIONE

### EQUILIBRIO CHIMICO



### COMPOSTI DI COORDINAZIONE (A. Werner 1913)



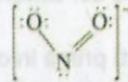
ottaedrica

## Leganti

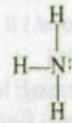
monodentati



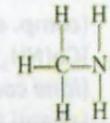
nome del legante: cloro



nitro

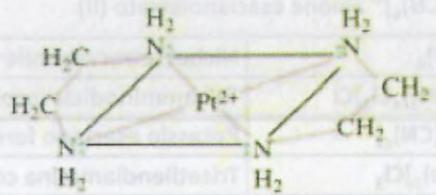
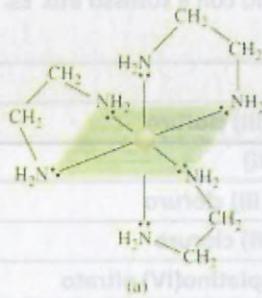
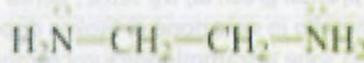


ammino



metilammino

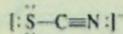
Etilendiammina  
(en) bidentato



ione cianuro



ione tiocianato

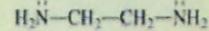


Acqua

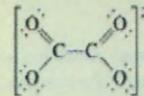


Leganti bidentati

Etilendiammina

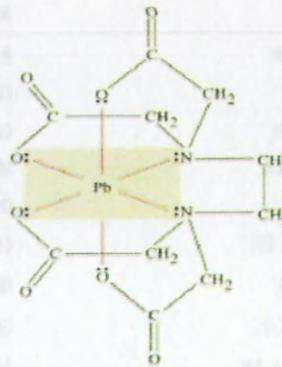
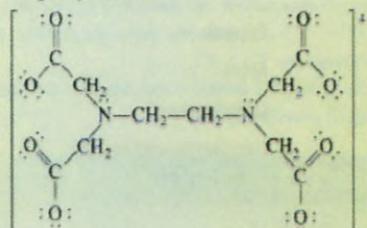


ione ossalato



Leganti polidentati

ione etilendiamminetetraacetato  
(EDTA)



### Simmetria dei composti di coordinazione

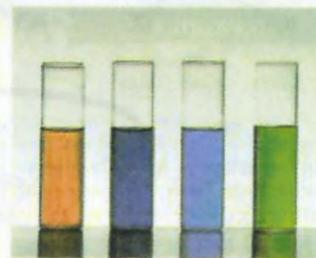
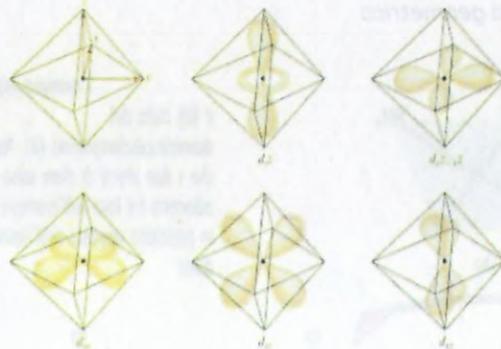
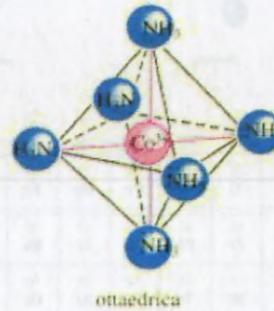
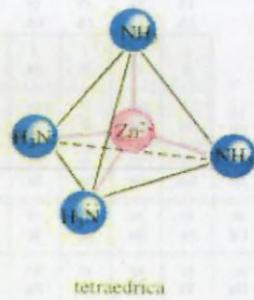
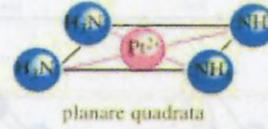
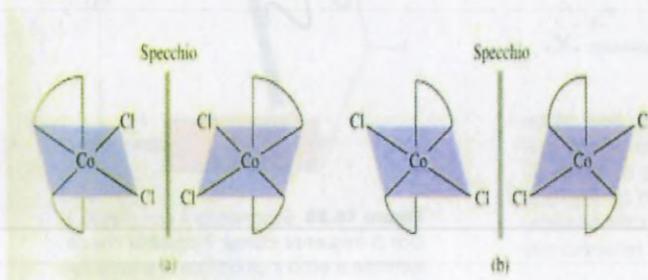


Figura 16.18 Alcuni dei composti fortemente colorati che derivano dalla formazione dei complessi. Da sinistra verso destra: soluzioni acquose di  $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[Co(SCN)_2(H_2O)_2]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  e  $[CuBr_4]^{2-}$ .

## Enantiomeria



Gli isomeri (a) *cis* e (b) *trans* dello ione diclorobis(etilenediammina)cobalto (III) e le loro immagini speculari. Se si ruota l'immagine speculare in (b) di  $90^\circ$  in senso orario attorno alla posizione verticale e si sovrappone lo ione all'isomero *trans*, si trova che i due isomeri sono sovrapponibili. Invece, comunque si ruoti l'isomero *cis* e la sua immagine speculare, non si riesce a sovrapporre un isomero all'altro.

- Poi si ruota in senso orario lungo l'asse Cl-Cl

## Teoria del campo cristallino

Teoria semplificata per spiegare:

- Colore dei composti complessi
- paramagnetismo

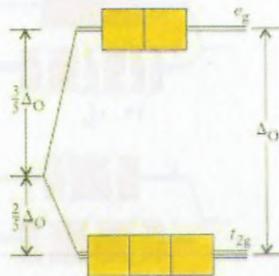
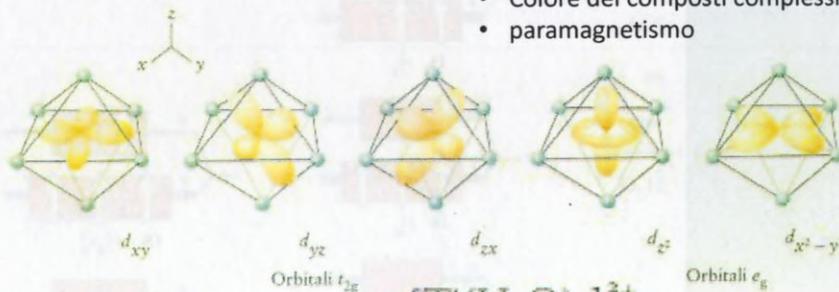


Figura 16.29 I livelli energetici degli orbitali  $d$  in un complesso ottaedrico con separazione del campo di ligandi  $\Delta_O$ . Ogni orbitale, rappresentato da un quadrato, può far posto a due elettroni. Il segmento orizzontale all'estrema sinistra rappresenta l'energia degli orbitali  $d$  prima della formazione del complesso.

Numero di elettroni $d$	Configurazione		
	Complessi ottaedrici	Complessi tetraedrici	
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$e^4 t_2^1$	
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$e^4 t_2^2$	
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$e^4 t_2^3$	
$d^4$	Spin basso $t_{2g}^4 e_g^0$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^1$	$e^4 t_2^3 e^1$
$d^5$	Spin basso $t_{2g}^5 e_g^0$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^2$	$e^4 t_2^3 e^2$
$d^6$	Spin basso $t_{2g}^6 e_g^0$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^3$	$e^4 t_2^3 e^3$
$d^7$	Spin basso $t_{2g}^6 e_g^1$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^4$	$e^4 t_2^3 e^4$
$d^8$	Spin basso $t_{2g}^6 e_g^2$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^5$	$e^4 t_2^3 e^5$
$d^9$	Spin basso $t_{2g}^6 e_g^3$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^6$	$e^4 t_2^3 e^6$
$d^{10}$	Spin basso $t_{2g}^6 e_g^4$	Spin alto $e^4 t_2^3 e^7$	$e^4 t_2^3 e^7$



Figura 16.31 Assorbendo luce giallo-verde di lunghezza d'onda massima a 410 nm,  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  assorbe in luce bianca, colorata in rosso.

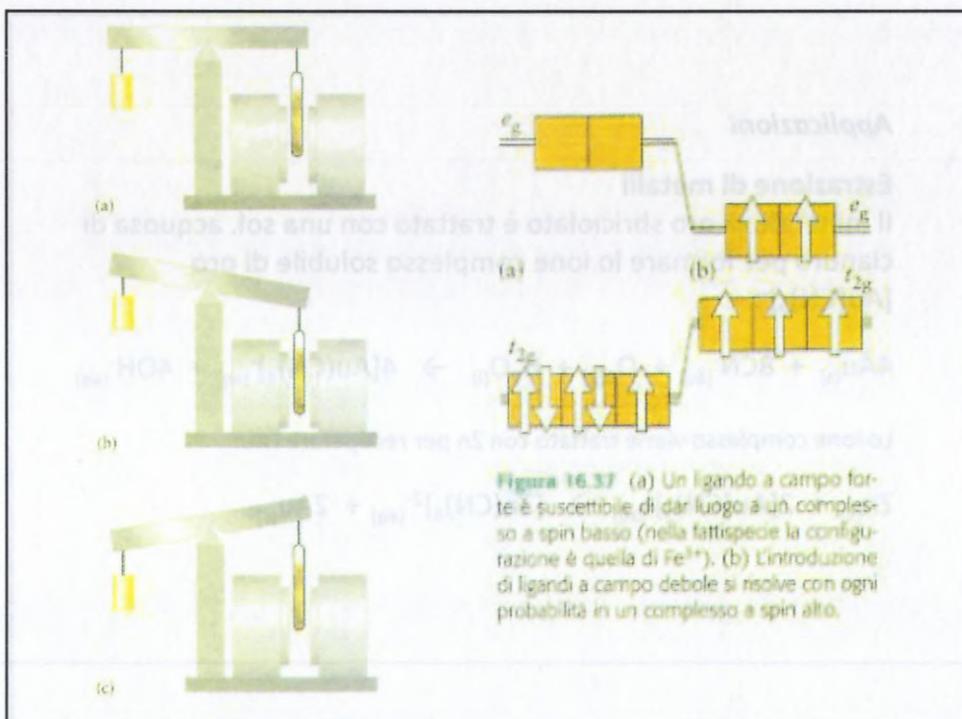
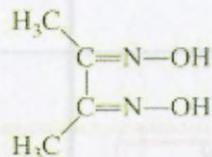


Figura 16.37 (a) Un ligando a campo forte è suscettibile di dar luogo a un complesso a spin basso (nella fattispecie la configurazione è quella di  $Fe^{3+}$ ). (b) L'introduzione di ligandi a campo debole si risolve con ogni probabilità in un complesso a spin alto.

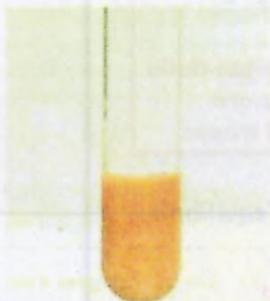
### Applicazioni analitiche



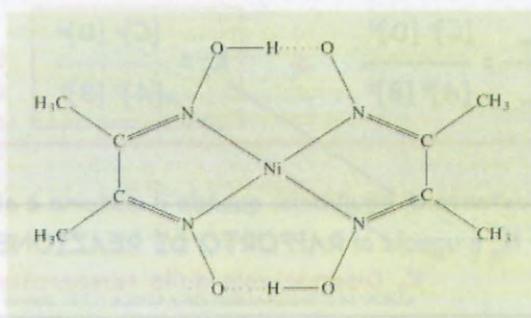
Dimetilglossima:

Con  $\text{Ni}^{2+}$  complesso insolubile rosso

Con  $\text{Pd}^{2+}$  complesso insolubile giallo



Una sospensione acquosa di bis(dimetilglossimato)nickel (II).



### Eliminazione durezza delle acque

L'azione detergente dei saponi nelle acque dure è ostacolata dalla reazione dello ione  $\text{Ca}^{2+}$  presente nell'acqua con le molecole di sapone che porta alla formazione di sali insolubili. Alla fine degli anni 40, l'industria dei detersivi introdusse lo ione tripolifosfato, agente chelante che forma complessi stabili e solubili con gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$ .

Tuttavia, siccome i fosfati sono sostanze nutritive per le piante, le acque di lavaggio scaricate nei fiumi e nei laghi e contenenti polifosfati causarono la crescita smisurata di alghe, diminuendo la conc. di  $\text{O}_2$  nell'acqua e quindi uccidendo pesci ed altri animali marini. Per via della eutrofizzazione, negli anni 70 l'aggiunta di fosfati ai detersivi è stata vietata.



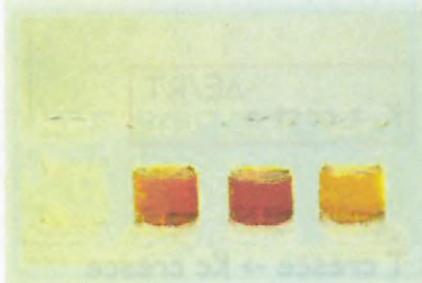
ione tripolifosfato.



## Equilibrio mobile

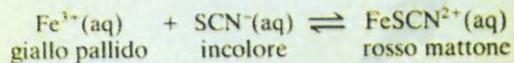
Principio di Le Chatelier - Braun:  
dato un sistema all'equilibrio, se viene  
introdotta una modificazione alle  
condizioni di equilibrio, il sistema evolve  
in modo da portarsi di nuovo all'equilibrio  
minimizzando la modificazione introdotta.

### Il principio di Le Chatelier



**variazione della  
concentrazione  
di reagenti  
o prodotti**

Nel bicchiere a destra vi è una soluzione che contiene ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{SCN}^-$  (tiocianato). Questi due ioni sono in equilibrio con lo ione  $\text{FeSCN}^{2+}$ , che ha un colore rosso-mattone.



Al bicchiere successivo, a sinistra, è stato aggiunto  $\text{SCN}^-$  in eccesso. L'intensità del colore è aumentata perché man mano che l'equilibrio si sposta a destra si forma altro  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Al bicchiere successivo, a sinistra, si aggiungono ioni  $\text{Fe}^{3+}$  in eccesso, spostando di nuovo l'equilibrio a destra. Ciò aumenta la concentrazione di  $\text{FeSCN}^{2+}$  e di conseguenza l'intensità del colore. Al bicchiere all'estrema sinistra è stata aggiunta una soluzione di nitrato di argento. Questo provoca la formazione di un precipitato insolubile di  $\text{AgSCN}$ , diminuendo quindi la concentrazione di  $\text{SCN}^-$  in soluzione. Di conseguenza lo ione  $\text{FeSCN}^{2+}$  si dissocia e la sua concentrazione diventa troppo piccola perché si possa osservare un qualsiasi colore.

Determinazione di  $\Delta_o$  per  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Assorbimento della luce a 700 nm

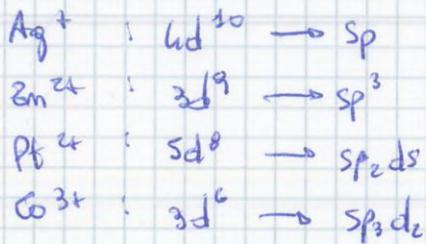
$$h\nu = hc/\lambda = \Delta_o \quad \Delta_o = \frac{hc}{\lambda} \quad \Delta_o = \frac{N_A hc}{\lambda}$$
$$\Delta_o = \frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{7,0 \times 10^{-7} \text{ m}}$$
$$= 2,35 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 235 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Confrontare le proprietà magnetiche di  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  e  $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}$

$\text{Fe}^{2+}$  è uno ione  $d^6$

$\text{H}_2\text{O}$  legante a campo debole

$\text{CN}^-$  legante a campo forte

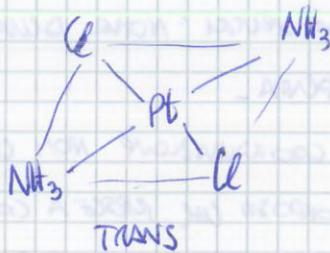
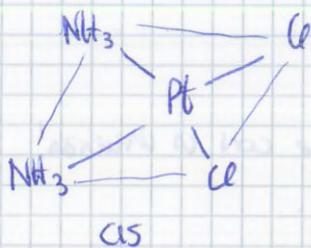


I COMPOSTI DI COORDINAZIONE HANNO COLORI BELLISSIMI.

IN PQ SE CAMBIO IL GRUPPO LEGANTE MOLTE VOLTE PASSANO DA ESSERE PARAMAGNETICI A DIAMAGNETICI E VICEVERSA.

### → PROBLEMI DI ISOMERIA

#### ISOMERIA GEOMETRICA



PER PASSARE DA CIS A TRANS, C'È BISOGNO DI UN PROCESSO CATALITICO → (SI ROVERTO E SI RIFORMANO LEGAMI) → QUELLO OTTENUTO È UN COMPOSTO DIVERSO!



→ GLI ISOMERI CIS/TRANS SONO DUE COMPOSTI DIVERSI (AL MASSIMO CON ALCUNE PROPRIETÀ IN COMUNE).

ANCHE I COMPOSTI DI COORDINAZIONE IN 3 DIMENSIONI HANNO CIS/TRANS! HANNO COME UN MASSIMO DI 1 COPPIA CIS/TRANS

ENANTIOMERI → IMMAGINI SPECULARI NON SOVRAPPONIBILI  
VEDI BENE ENANTIOMERI IN 3 DIMENSIONI

#### TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO → SPIEGA COMPORTAMENTO DI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

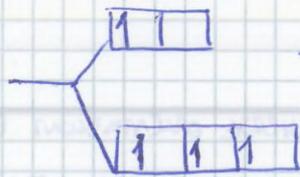
SI STUDIA CAMBIAMENTO DA PARAMAGNETISMO A DIAMAGNETISMO E COLORE AL VARIARE DI UNO O PIÙ GRUPPI LEGANTI.

PARAMAGNETICO = ATTRATTO DA CAMPO CRISTALLINO/MAGNETICO (SOMMA N° DI SPIN ≠ 0, PQ È ALTA LA SOMMA, PQ È PARAMAGNETICO)

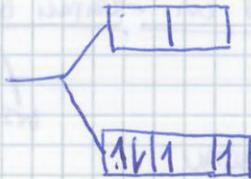
DIAMAGNETICO = NON ATTRATTO

LIGANTI A CAMPO DEBOLE → VDO BUNDA (ASSORBONO BASSE FREQUENZE)

$I^-$ ,  $Br^-$ ...



SE DIFFERENZA È GRANDE (CAMPO DEBOLE)  
QUESTO È PIÙ STABILE  
PUÒ SOSTITUIRE SENZA PERDERE CAP PICCOLO



SE DIFFERENZA È PICCOLA (CAMPO FORTE)  
QUESTO È PIÙ STABILE  
→ CAP GRANDE

→ DI OVI, ANCHE LA DEFINIZIONE DI SPIN ALTO E SPIN BASSO

NEL PRIMO CASO, SPIN ALTO (+2)

NEL SECONDO CASO, SPIN BASSO (+1)

PARAMAGNETISMO È MAIORO QUANTO MAIORO È IL MODULO DELLA SOMMA DEI NUMERI DI SPIN.

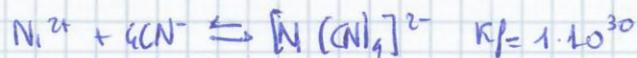
SE DIAMAGNETICO → SARA' CAMPO FORTE (PIÙ STABILE CON SPIN BASSO)

SE PARAMAGNETICO → SARA' CAMPO DEBOLE, SPIN ALTO

## REATTIVITÀ CHIMICA

SI DEFINISCE REATTIVITÀ IN FUNZIONE DELLA STABILITÀ

— STABILITÀ DEL COMPLESSO: COSTANTE EQUILIBRIO DI FORMAZIONE



PIÙ È ALTA, PIÙ È STABILE

— REATTIVITÀ NELLA SOSTITUZIONE DEI LIGANTI (LABILITÀ CINETICA)

DATO DA VELOCITÀ REAZIONE SCAMBIO:

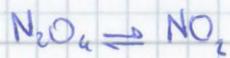
→ VELOCITÀ ALTA: COMPOSTO LABILE

→ VELOCITÀ BASSA: COMPOSTO INERTE

## APPLICAZIONE

### ESTRAZIONE DI METALLI

ACQUINOUS SOLUZIONI ACQUOSE AL NUMEROLO CONTINENTE ORO SBRICCIOLATO.

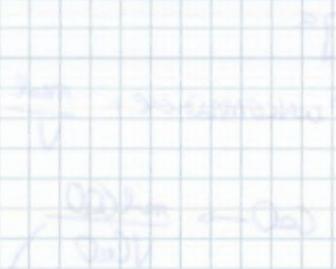


$\Delta E > 0 \rightarrow T \text{ CRESCE} \rightarrow K_c \text{ CRESCE}$

$T \text{ DIMINUISCE} \rightarrow K_c \text{ DIMINUISCE}$

SICCONE  $K_c = \text{coste} e^{-\Delta E/RT}$

CONCLUSIONI

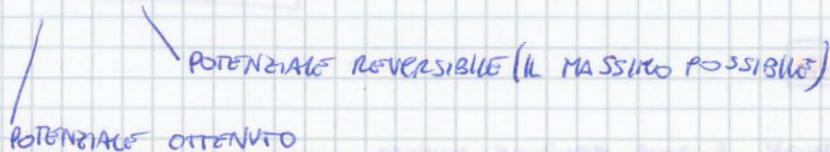


$$\ln K_c = \ln \text{coste} - \frac{\Delta E}{RT}$$

ESERCIZIO

1)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$   
2)  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}_2$

SOVRATENSIONE  $\rightarrow \eta = V(I) - E$



CONCOMITANTE ALLE REAZIONI DI OX-RED, VI SONO MOLTE REAZIONI SECONDARIE.

$\rightarrow$  PER ESEMPLO CRISTALLIZZAZIONE IN OCCASIONE DI RIDUZIONE  $Cu$ ,  
OPPURE OSSIDAZIONE  $Cl^-$  PER DARE  $Cl_2$  (FORMAZIONE DI BOLLE).

CONDIZIONI DI REVERSIBILITÀ  $\rightarrow \eta = 0$

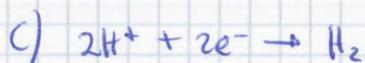
CADUTA OHMICA  $\rightarrow$  RESISTENZA DEL CONDUTTORE DI 2ª SPECIE. (LAVORO NECESSARIO PER VINCERLA)

$$V(I) = E + (r + RI)$$

CON  $(r + RI) < 0$

ESEMPLO

Elettrolisi  $HCl$  2 M A 25°C



$\rightarrow E = -1,32$

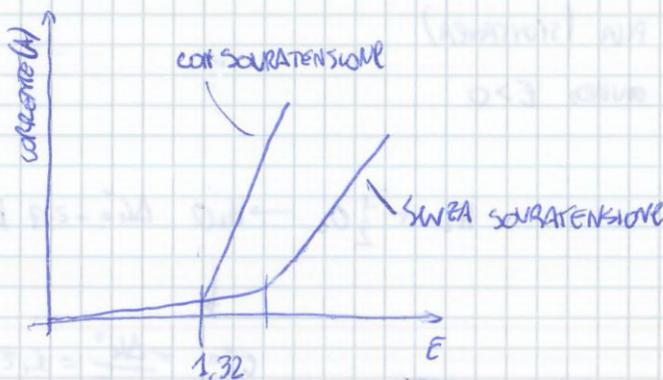
FORNISCO  $G$  SOTTO FORMA DI LAVORO ELETTRICO PER FAR AV-  
VIRE IL PROCESSO NON SPONTANEO.

TENSIONE DI DECOMPOSIZIONE

SE FORNISCO 1,32 V AGLI ELETTRODI NON VI È PASSAGGIO DI CORRENTE: NON BASTA!

QUESTO PER VIA DI SOVRATENSIONE E CADUTA OHMICA

- (
- DEPENDER DAI PROCESSI AGLI ELETTRODI
- DEPENDER DAI MATERIALI ELETTRODICI
- AUMENTA ALL'AUMENTARE DELLA CORRENTE



"NON RIESCO A ACCELERARE LA REAZIONE".

CONCENTRARE LA MENTE

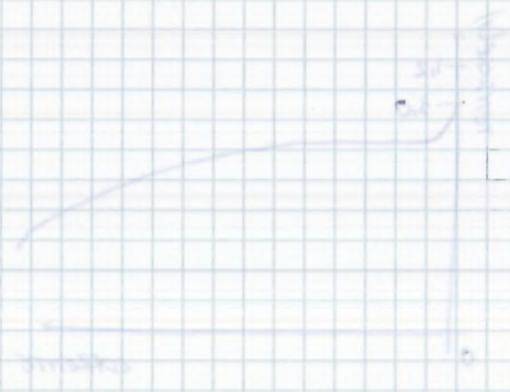
LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO



LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

LA MENTE È UN MUSCOLO CHE SI DEBBE ALLUNGARE PER POTER SI STIRARE  
E NON SI STIRA SE NON SI ALLUNGA PER UN PERIODO DI TEMPO

## Pile a combustibile

Le "pile a combustibile" o *fuel cells* sono generatori elettrochimici in cui i reagenti, allo stato fluido, vengono riforniti agli elettrodi della cella in modo continuo da serbatoi esterni alla cella stessa, mentre contemporaneamente vengono eliminati gli eventuali prodotti della reazione. In questo modo la produzione di energia elettrica dipende dalla quantità di "combustibile" che viene inviato alla cella.

Il nome deriva dalla prima applicazione che è stata quella di utilizzare l'idrogeno come se fosse un combustibile da bruciare in un sistema con aria od ossigeno.

POLITECNICO DI TORINO - Corso Ing. Autoveicolo

Il catodo, dove avviene la riduzione dell'ossigeno, e l'anodo, dove avviene la ossidazione dell'idrogeno devono essere permeabili ai gas per poter essere alimentati e quindi devono avere una struttura porosa. La messa a punto e produzione di questi elettrodi a diffusione di gas è complessa e ha costituito una delle difficoltà tecnologiche che ha frenato lo sviluppo delle fuel cells.

L'elettrolita, posto fra i due elettrodi, deve invece possedere una permeabilità ai gas minima per evitare la miscelazione dei gas tra catodo e anodo. Deve inoltre, ad esempio nella cella PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), essere un buon conduttore di protoni  $H^+$ .

L'idrogeno è ossidato all'anodo secondo la seguente equazione:



I protoni diffondono nell'elettrolita e sono trasportati al catodo dove avviene la reazione:

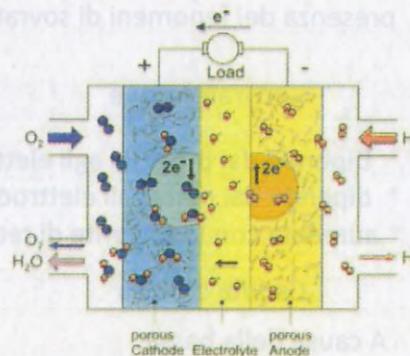
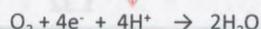
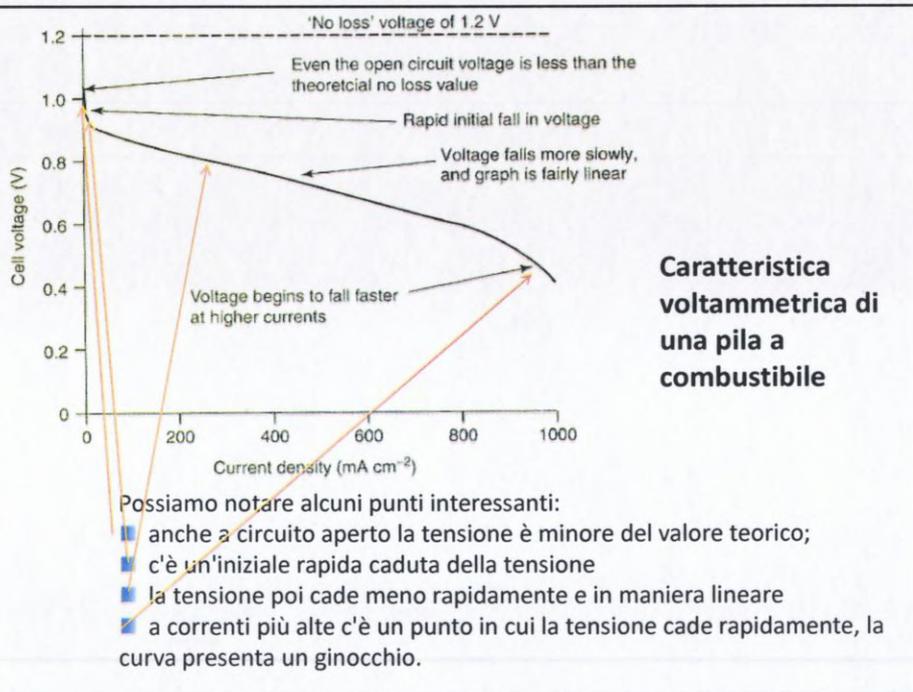


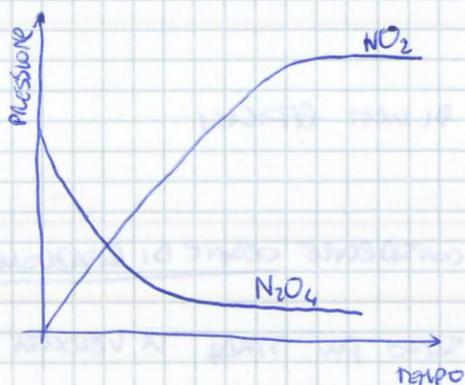
Fig. 1 Schematic drawing of a hydrogen/oxygen fuel cell and its reactions based on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).



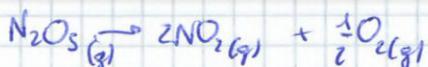
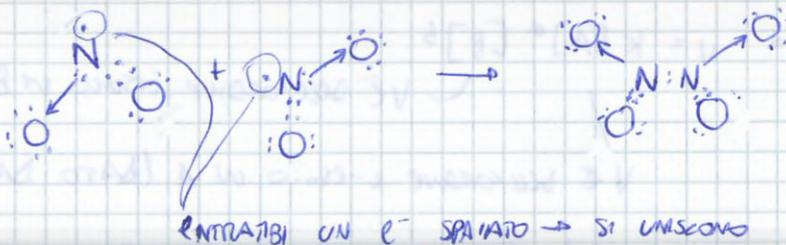
31



**CINETICA CHIMICA**



→ VEDI UCCI 1ª SOLUZIONE.



$$v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{2}{1} \frac{d[O_2]}{dt}$$

→ CON UN GENERALE



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

DIPENDENZA DELLA VELOCITÀ  
DALLA CONC. DEI REAGENTI

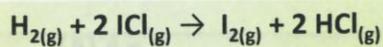
→  $v = k \cdot [A]^a [B]^b$

↳ COSTANTE CINETICA DELLA REAZIONE

→ VEDI MODELLO URTI EFFICACI

QUANDO LE MOLECOLE SI URTANO, DEVONO DARE UN COMPOSTO MOLTO INSTABILE (STATO DI TRANSIZIONE → COMPLESSO ATTIVATO) CHE ABBAIA QUINDI UN SURPLUS ENERGETICO TALE

### Ordine di reazione

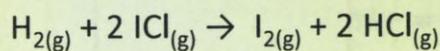
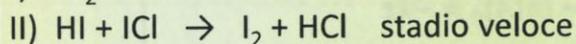
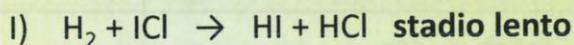


~~$$v = k [\text{H}_2] + [\text{ICl}]^2$$~~

sperimentalmente:

$$v = k [\text{H}_2] + [\text{ICl}]$$

Meccanismo della reazione:



CHISPER AA 2012-2013

7

### meccanismo di reazione

Data:



La legge cinetica:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

va applicata tenendo conto del meccanismo della reazione.

**La velocità della reazione chimica globale è uguale alla velocità del più lento degli stadi di reazione.**

CHISPER AA 2012-2013

8

### Reazione del primo ordine



$$\xi = [A]_0 - [A]; [A] = [A]_0 - \xi$$

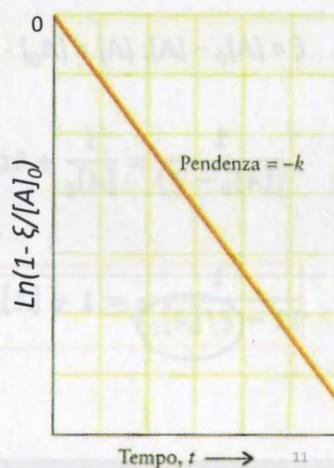
$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0 - \xi}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\ln\left(1 - \frac{\xi}{[A]_0}\right) = -kt \quad (1)$$

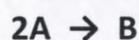
$\xi/[A]_0$  varia da 0 a 1.

$\xi$  è il n. di moli per litro di soluzione di A che ha reagito al tempo  $t$ . A  $t=0$ , non c'è stata reazione e  $\xi = 0$ .



CHISPER AA 2012-2013

### Reazione del secondo ordine con un solo reagente



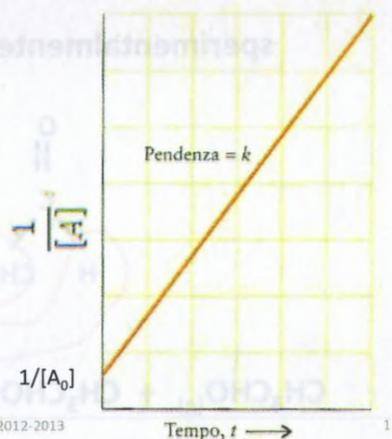
$$v = k[A]^2$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

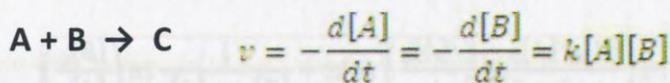
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



CHISPER AA 2012-2013

### Reazione del secondo ordine con due reagenti



$$\xi = [A]_0 - [A]; \quad \xi = [B]_0 - [B]$$

$$[A] = [A]_0 - \xi; \quad [B] = [B]_0 - \xi$$

$\xi$  è il n. di moli per litro di soluzione di A e B che ha reagito al tempo  $t$ . A  $t=0$ , non c'è stata reazione e  $\xi = 0$ .

Supponendo che A sia il reagente limitante (a reazione completata  $[A]=0$ )

Derivando  $[A] = [A]_0 - \xi$  si ottiene:  $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$

CHISPER AA 2012-2013

15

La espressione della velocità di reazione:  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$

diventa allora:  $\frac{d\xi}{dt} = k([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)$

Separando le variabili:  $\frac{d\xi}{d([A]_0 - \xi)([B]_0 - \xi)} = k dt$

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

Si ha:  $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]_0 - \xi}{[A]_0 - \xi} \right) = kt + \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$

CHISPER AA 2012-2013

16

Definito il tipo di processo chimico, La conduttanza specifica  $k$  dipende da:

❖ grado di diss.  $\alpha$  ( $\nearrow \alpha \rightarrow \nearrow k$ )

❖ conc. della soluzione

$N \nearrow \rightarrow k \nearrow$

$N \nearrow \rightarrow \alpha \searrow \rightarrow k \searrow$

❖ temperatura ( $\nearrow T \rightarrow \nearrow k$ )

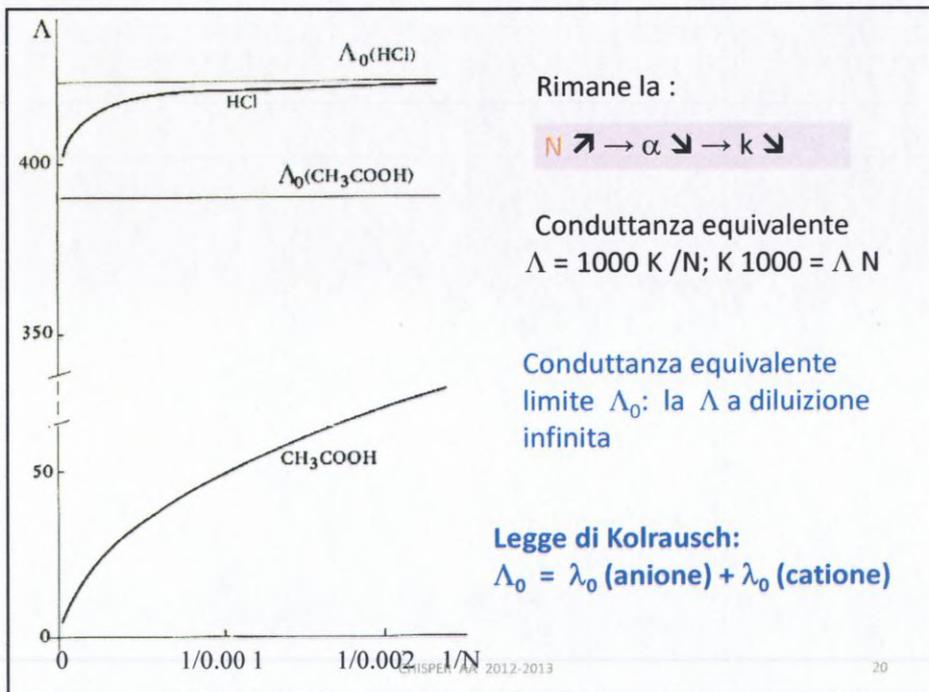
Conduttanza equivalente  $\Lambda = 1000 K / N$ ;  $K = \Lambda N / 1000$

$$\Lambda \rightarrow \frac{\frac{\mu S \cdot cm^{-1}}{n. eq}}{l \cdot 1000 cm^3 / l} \rightarrow \frac{\mu S \cdot 1000 \cdot cm^2}{n. eq}$$

Elimina solo la dipendenza diretta da  $N$

CHISPER AA 2012-2013

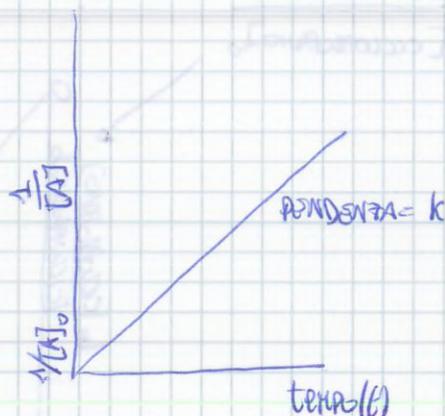
19



$$\rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

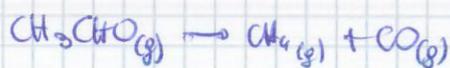
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

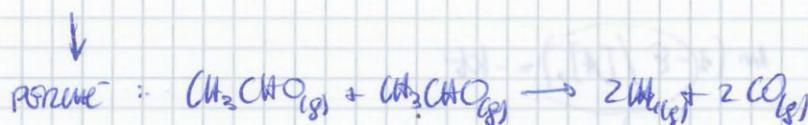


$$\frac{1}{[A]_0 - x} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

→ ESEMPLO: ALDOLISI ACETICA



$$\rightarrow \text{SPERIMENTAZIONE: } v = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$



**REAZIONE DEL SECONDO ORDINE** (CONDE REAGENTI)

1° ORDINE RISPETTO AD A

1° ORDINE RISPETTO AD B



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

$$x = [A]_0 - [A] \rightarrow [A] = [A]_0 - x$$

$$x = [B]_0 - [B] \quad [B] = [B]_0 - x$$

# ACQUE

ACQUE METEORICHE (PRECIPITAZIONI) → LE PIÙ PURE

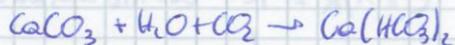
CONTENGONO AL MASSIMO CO<sub>2</sub> SCIOLTA IN H<sub>2</sub>O e CUI PER

ESEMPLO CASI DI SOFO → PIU' ACIDE

ACQUE SUPERFICIALI → HANNO DISCiolTE MOLTE SOSTANZE (SOSTANZE CHE PRENDONO DAL TERRESTRE)

CONTENGONO CO<sub>2</sub> → DA H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

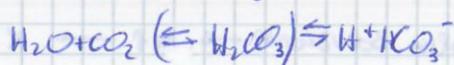
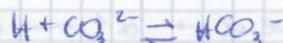
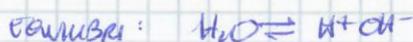
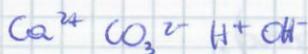
AUTA SUISSIDAZIONE DI Ca e Mg



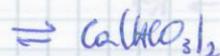
INSOLUBILE

SOLUBILE

ACQUA CON CaCO<sub>3</sub>:



AGGIUNGO Ca<sup>2+</sup> DA AMBO LE PARTI:



ACQUE SOTTERRANEE → PIÙ SOSTANZE DISCiolTE DELL'ACQUA SUPERFICIALI

DUREZZA H<sub>2</sub>O = QUANTITÀ SALI SOLUBILI DI Ca e Mg



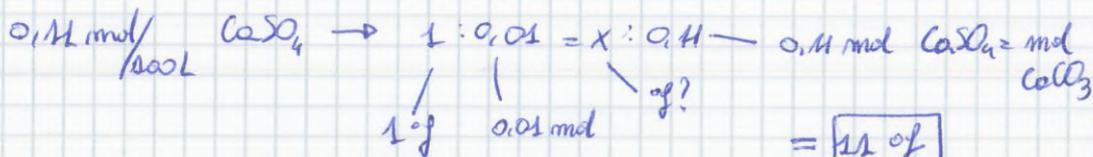
PERCHÉ Mg e Ca (SALI) SONO QUELLE PIÙ PRESENTI NELLE  
H<sub>2</sub>O DI SUPERFICIE (QUELLE CON CUI ABBIAMO PIÙ A CHE FARE)

SI MISURA IN GRADI FRANCESI (°f)

1°f = QUANTITÀ DI SALI DI Ca e Mg IN 100L H<sub>2</sub>O CORRISPONDE A 0,01 mol CaCO<sub>3</sub>

RICORDICO VARI TIPI DI CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> PRESENTI IN H<sub>2</sub>O A CaCO<sub>3</sub>

→ ESEMPIO



**acque superficiali.**

■ esercitano un'azione solubilizzante sui costituenti del terreno con cui vengono a contatto ed aumentano decisamente la quantità di sostanze disciolte.

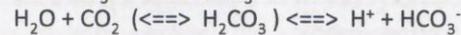
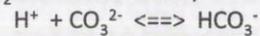
■ Particolarmente importante è l'azione dell'anidride carbonica disciolta. Si può ammettere che questa sia combinata sotto forma di acido carbonico  $H_2CO_3$  il quale esercita una lenta azione solubilizzatrice su alcuni minerali in particolare i carbonati di calcio e magnesio:



Consideriamo ad esempio acqua in contatto con  $CaCO_3$ :

in soluzione:  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$

equilibri:  $(H_2O <=> H^+ + OH^-)$



-----  
 sommo e aggiungo  $Ca^{2+}$  dalle due parti:  $CaCO_3 + H_2O + CO_2 <=> Ca(HCO_3)_2$

**acque sotterranee.**

● si raccolgono in corrispondenza a zone impermeabili formando delle falde, dalle quali l'acqua può ritornare in superficie

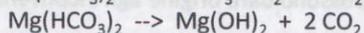
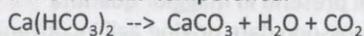
● Le acque sotterranee, specie quelle profonde, sono in genere più ricche di sostanze disciolte delle acque superficiali correnti.

***inconvenienti originati dall'impiego di acque dure :***

■ effetto sui saponi: in contatto con acque dure, si ha la precipitazione di stearati, palmitati e oleati di calcio e magnesio con conseguente inutile consumo di sapone.

■ nel caso delle acque destinate alla alimentazione di caldaie per la produzione di vapore, l' impiego di acque dure porta alla formazione in caldaia di precipitati insolubili, che si possono originare attraverso due differenti meccanismi:

■ I sali che danno durezza temporanea:



con formazione di sali pochissimo solubili che restano in sospensione nell'acqua.

■ I sali che danno durezza permanente, soprattutto  $\text{CuSO}_4$ , subiscono un aumento di concentrazione a mano a mano che l' acqua evapora, con precipitazione sulle pareti della caldaia. Si formano così incrostazioni molto dure ed aderenti. La conducibilità termica di queste incrostazioni è estremamente bassa.

■ ***fragilità caustica***

si ha quando:

- vi sono parti di apparati metallici sottoposti a tensioni meccaniche instaurate durante la lavorazione o l'assemblaggio
- l'acqua usata ha una elevata basicità (alta concentrazione di  $\text{OH}^-$ ) che in genere è legata alla concentrazione degli ioni  $\text{HCO}_3^-$

Il ferro può reagire con gli ossidrili liberando atomi di idrogeno (idrogeno nascente):



H è una specie molto reattiva e di dimensioni molto piccole: può inserirsi nel reticolo dell'acciaio espandendo e ingigantendo le imperfezioni del reticolo cristallino create dalle tensioni meccaniche. Ciò infragilisce il metallo facendovi comparire delle crepe che mettono fuori uso l'apparato.

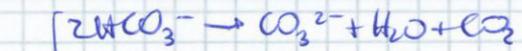
I SALI CHE DANNO DUREZZA TEMPORANEA, ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) AD ALTE TEMPERATURE DANNO SALI INSOLUBILI CHE NON RIMANGONO IN SOSPENSIONE IN  $\text{H}_2\text{O}$  MA SI APPANO AI TUBI.

NELLA FRAGILITÀ CAUSTICA, SI FA SCELTA SOLIDA CON IL FERRO DELL'ACCIAIO DEI TUBI

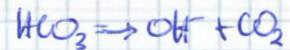


SI DICE INFRAGLIMENTO DA IDROGENO

UN'ACQUA DURA (CONTIENE  $\text{HCO}_3^-$ ) DA  $\text{OH}^-$ :  $\text{HCO}_3^-$  DA (DROCCIA):



A CALDO, SI DISTINGUONO  $\text{HCO}_3^- \rightarrow$  REAZIONE  
SI SPosta VERSO DESTRA



INFRAGLIMENTO CAUSTICO → UNA VOLTA PARTITO, DIFFICILE DA FERMARE



SI AUTOALIMENTA

PARTI DA UN PUNTO IN CUI LA REAZIONE  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- +$

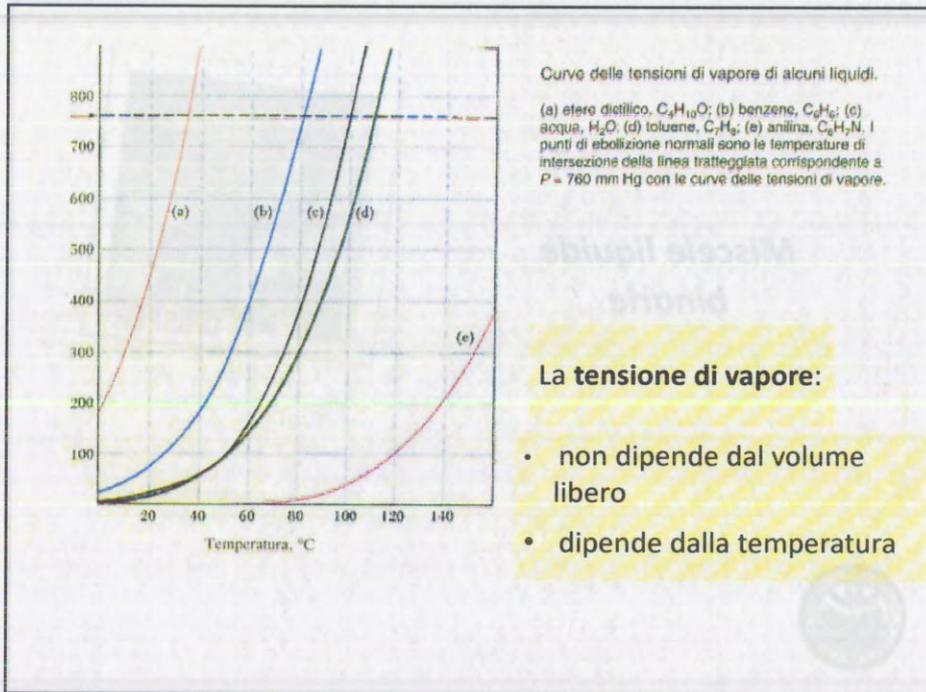
DA NUOVI  $\text{OH}^-$  E INFRAGLISCE IL TUBO.

DUREZZA TEMPORANEA = DOVUTA AI BICARBONATI

PUS ESSERE ELIMINATA TRAMITE RISCALDAMENTO A  $T^\circ$  PROSSIMO A  $T^\circ_{eb}$

DUREZZA PERMANENTE = DUREZZA CHE RIMANE UNA VOLTA ELIMINATA LA DUREZZA TEMPORANEA

DUREZZA PERMANENTE = DUREZZA TOTALE - DUREZZA TEMPORANEA



**La tensione di vapore:**

- non dipende dal volume libero
- dipende dalla temperatura

**Miscela liquida binaria**

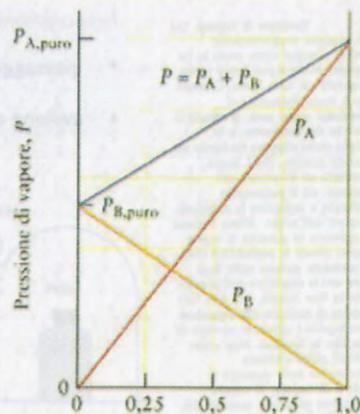
Consideriamo una miscela liquida di due liquidi volatili A e B. Ciascun componente obbedisce alla legge di Raoult:

Legge di RAOULT:  $p_i = p_i^\circ \chi_i$   
 $p_i^\circ = \text{tens. di vap. iesimo comp. puro}$

$p_A = p_A^\circ \chi_{A,l}; p_B = p_B^\circ \chi_{B,l}$

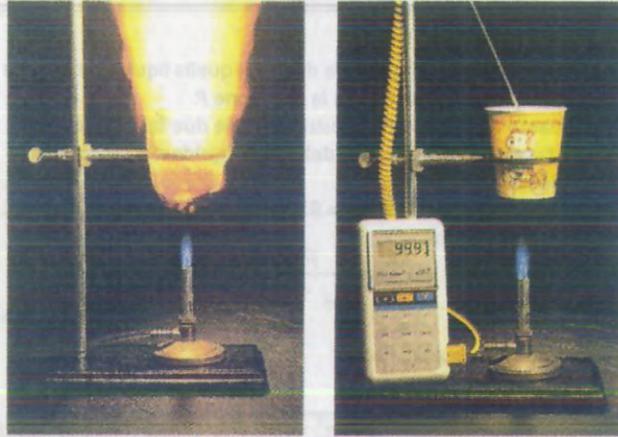
In base alla legge di Dalton:

$P = p_A + p_B = p_A^\circ \chi_{A,l} + p_B^\circ \chi_{B,l}$



A è il composto più volatile perché ha la tensione di vapore più elevata

All'ebollizione tutto il calore fornito al sistema dall'esterno viene usato dalle molecole per l'evaporazione



Ebollizione dell'acqua in un bicchiere di carta.

Un bicchiere di carta vuoto riscaldato su un becco Bunsen rapidamente brucia. Se si riempie il bicchiere di carta con acqua, esso può essere riscaldato cautamente per lungo tempo finché l'acqua non bolle. Ciò è possibile per tre motivi: (1) A causa dell'elevata capacità termica dell'acqua, il calore proveniente dal Bunsen viene utilizzato soprattutto per riscaldare l'acqua e non il bicchiere di carta. (2) Finché l'acqua bolle occorrono grosse quantità di calore ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) per convertire il liquido in vapore. (3) La temperatura del bicchiere non aumenta sopra il punto di ebollizione dell'acqua finché nel bicchiere resta dell'acqua liquida. Il punto di ebollizione di 99.9 invece di 100.0 °C suggerisce che la pressione barometrica al momento dell'esperimento era leggermente inferiore a 1 atm.

## distillazione

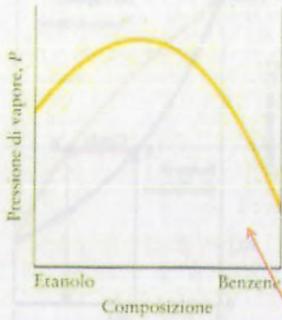
E' un processo fisico di separazione di una miscela liquida nei singoli componenti basata sui diversi valori della temperatura di ebollizione.

Si basa sulle affermazioni fatte:

- in una miscela di liquidi, la fase vapore è più ricca nel componente più volatile della fase liquida.
- esiste una relazione tra tensione di vapore e temperatura di ebollizione (la T a cui la tensione di vapore eguaglia la pressione circostante).
- alla ebollizione la temperatura rimane costante.

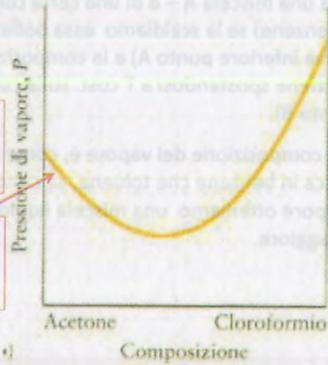
### Miscele azeotropiche

La maggior parte dei liquidi non si comporta idealmente. Ciò può essere messo in relazione con l'entalpia di mescolamento  $\Delta H_{mix}$ .

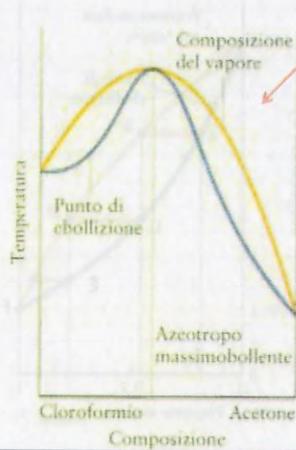


Forze intermolecolari in soluzione < componenti puri  
 $\Delta H_{mix}$  pos., reazione mescolamento endotermica

Forze intermolecolari in soluzione > componenti puri  
 $\Delta H_{mix}$  neg., reazione mescolamento esotermica



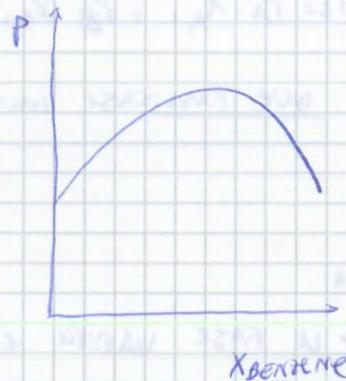
*Le soluzioni nelle quali le forze intermolecolari sono più intense nella soluzione che nell'ambito dei componenti puri manifestano deviazione negativa dalla legge di Raoult; spesso esse danno origine ad azeotropi massimobollienti. Le soluzioni nelle quali le forze intermolecolari sono più deboli che nell'ambito dei componenti puri mostrano deviazioni positive dalla legge di Raoult; spesso formano azeotropi minimobollienti.*



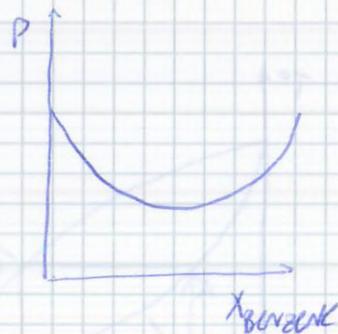
## MISCELE AZEOTROPICHE

DUE SOSTANZE IN SOLUZIONE  $\rightarrow$  MISCELAZIONE DA REAZIONE ENDOTERMICA;  
ESOTERMICA;

- ENDOTERMICA: FORZE INTERMOLECULARI IN SOLUZIONE  $<$  COMPONENTI PURI  
 $\Delta H$  POSITIVO  $\rightarrow$  ENDOTERMICA



- ESOTERMICA: FORZE INTERMOLECULARI IN SOLUZIONE  $>$  COMPONENTI PURI  
 $\Delta H$  NEGATIVO  $\rightarrow$  ESOTERMICA



AZEOTROPI  $\rightarrow$  DANNO PROBLEMI IN DISTILLAZIONE (NE È UN ESEMPIO LA DISTILLAZIONE ALLA CONCENTRAZIONE MASSIMA 69% PER HNO<sub>3</sub>).

IN TITOLAZIONE IL GRAFICO NELLA ZONA DI URAGGIO HA UN'INFLESSIONE PRECISA VIA VIA CHE PEGGIORA DURANTE I RIFIAMI UNA QUANTITÀ SETTECE PIÙ ESIGUA DI TITOLATO  $\rightarrow$  A PARITÀ DI AGGIUNTE, LE AGGIUNTE FINIRÀ AVERANNO UN'INFLUENZA MAGGIORE RISCHI FATTE SU MINOR QUANTITÀ DI TITOLATO.

## L'equivalente chimico

date due sostanze A e B che reagiscono insieme, 1 eq. di A reagirà completamente con 1 eq. di B.

- Definizione per un **elemento**: 1 eq. di un elemento è dato dal n. di moli di elemento che si combinano con 1 n. di Avogadro di atomi di H.  
 Es. il C nel  $\text{CH}_4$  ha eq. 0.25 dato che  $\frac{1}{4}$  di mole di C si lega a 1 mole di atomi di H.
- Definizione per un **acido (base)** secondo Arrhenius: 1 eq. di acido (base) è dato dal n. di moli di acido (base) che, sciogliendosi in acqua, liberano 1 n. di Avogadro di  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ).  
 Es.:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – il suo equivalente vale 0.33 moli/eq . Infatti  $\frac{1}{3}$  di mole di acido libera una mole di  $\text{H}^+$  essendo l'acido triprotico.  
 Es.:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - il suo eq. vale 0.5 moli/eq .
- Definizione per una sostanza che si **ossida (riduce)**: 1 eq. sostanza che si ossida (riduce) è il n. di moli di sostanza che libera (riceve) 1 mole di elettroni.  
 Es.: Fe – se si ossida a  $\text{Fe}^{2+}$  il suo eq. vale 0.5 moli. Se si ossida a  $\text{Fe}^{3+}$  il suo eq. vale 0.33.
- Definizione per un **sale**: 1 eq. di sale è il n. di moli di sale che, dissociandosi, libera in soluzione 1 n. di Avogadro di cariche +.  
 Es.:  $\text{AlCl}_3$  – l'eq. del sale vale 0.33 moli/eq .

Il **peso equivalente** è la massa delle moli che costituiscono 1 eq. Es.: se, per 1 dato composto il peso di una mole è 346 g e l'eq. vale 0.5 mol/eq, allora il peso equivalente è  $346 \text{ g} \times 0.5 \text{ mol/eq} = 173 \text{ g/eq}$  .

Es.:  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{PO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 1 eq di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reagisce completamente con 1 eq. di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  infatti 1eq  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vale 0.33 mol/eq e l'eq. di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vale 0.5 mol/eq. Il rapporto stechiometrico tra 2 e 3 (vedi equazione) è lo stesso che c'è tra 0.33 e 0.5.

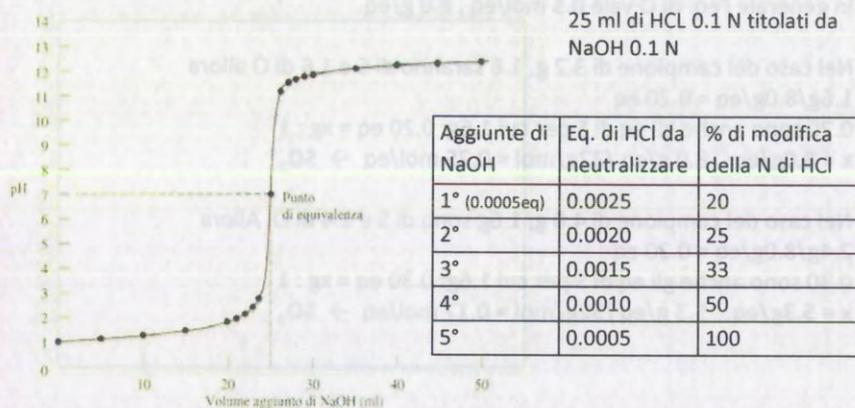
### Normalità (N)

E' un modo per esprimere quantitativamente la concentrazione della soluzione. Si definisce come il numero di eq. di una certa sostanza sciolti in 1 litro di soluzione. Si ottiene dividendo il n. di eq. presenti in una certa soluzione per il suo volume.

Immaginiamo di avere una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M, cioè 5 moli in 1 litro di soluzione. Poiché l'equivalente come acido di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è 0.5 mol/eq allora:

$0.5 \text{ mol} : 1 \text{ eq} = 5 \text{ mol} : x \text{ eq}$   $x = 10 \rightarrow$  una soluzione 5M corrisponde ad una soluzione 10 N per  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Le titolazioni acido-base sono efficaci perché al punto di completamento della neutralizzazione, si ha uno sbalzo forte del valore del pH che aiuta a cogliere il passaggio di colore dell'indicatore. Perché questo salto così marcato proprio nel momento della neutralizzazione?



7

### Titolazioni di ossidoriduzione

La soluzione a normalità incognita di un riducente può essere titolata con una soluzione a titolo noto di ossidante e viceversa.

#### Esercizio 1

7.3 g di NaOH vengono disciolti in acqua e la soluzione portata a 200 ml. Per neutralizzare 18.5 ml di una soluzione di  $H_2SO_4$  sono necessari 15 ml della soluzione di NaOH suddetta. Calcolare la molarità dell'acido.

PM NaOH = 41 g/mol; l'eq. è 1mol/eq per cui:  $7.3 \text{ g}/41 \text{ g/mol} = 0.18\text{eq}$ ;  
 $0.18 \text{ eq}/0.200 \text{ L} = 0.90 \text{ N} = 0.90 \text{ M}$ .

$0.0185 \times N_x = 0.015 \times 0.90$  ;  $N_x = 0.73 \text{ N } H_2SO_4$ .

Per  $H_2SO_4$  1 eq. vale 0.5 moli/eq quindi:

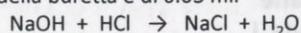
$0.5 : 1 = \text{mol} : 0.73\text{eq}$  mol = 0.36 moli;

la molarità di  $H_2SO_4$  è 0.36 moli / L .

8

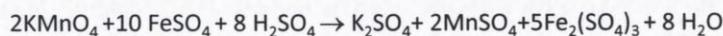
**ESPERIENZA A - 1° parte****Titolazione di una soluzione a titolo ignoto di HCl con una soluzione 0.10 N di NaOH**

- determinazione della normalità di una soluzione a titolo incognito di HCl mediante titolazione con una sol 0.10 N di NaOH. L'indicatore usato sarà la fenolftaleina.
- titolazione ripetuta 5 volte dai membri del gruppo. Il primo a titolare ripete la prova per ultimo.
- dai dati si calcola la media, lo scarto quadratico medio e lo scarto della media. La sensibilità della buretta è di 0.05 ml.



- Analisi dei dati ottenuti : si costruisce una tabella con le varie misure di volume di NaOH ottenute, i valori di N di HCl corrispondenti e i valori degli equivalenti di acido reagiti. Si riporta inoltre il valore della stima con l'errore relativo. Spiegare come si è ottenuto il dato e l'errore e discutere comparativamente l'intervallo di incertezza ottenuto con la sensibilità dello strumento.

11

**ESPERIENZA A - 2° parte****Determinazione della normalità di una soluzione incognita di FeSO<sub>4</sub> con titolazione redox**

Il Mn nello stato di ossidazione +7 è viola ed è giallo-bruno nello stato di ossidazione +2 cosicchè non è necessaria l'aggiunta di un indicatore. Al punto di titolazione la soluzione cambia colore e da viola diventa giallina.

- determinazione della normalità di una soluzione a titolo incognito di FeSO<sub>4</sub> mediante titolazione con una sol KMnO<sub>4</sub> 0,1 N.
- titolazione ripetuta 5 volte dai membri del gruppo. Il primo a titolare ripete la prova per ultimo.
- dai dati si calcola la media, lo scarto quadratico medio e lo scarto della media. La sensibilità della buretta è di 0.05 ml.

12

# CHIMICA SPERIMENTALE - 02/04/2014

$\text{HNO}_3$  → POTERE OSSIDANTE PERCHÉ  $\overset{+5}{\text{N}}$  → NUMERO OSSIDAZIONE POSITIVO MAI ALTO: TENDE A RIDURSI IL PRIMA POSSIBILE.

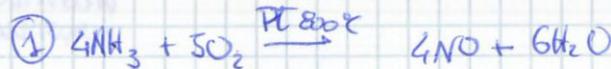
## → IN PRODUZIONE IDROGENO

↳ DEVO TROVARE COMPROMESSO DI TEMPERATURA PER AVER LA MIGLIOR RESA

$\text{CaCO}_3$  (s) → MINERALE, CI COSTA POCO

↳ MEGLIA REAZIONE AI  $\text{NaHCO}_3$  SONO MOLTO AVANTAGGIATO: REAZIONE SPINTA VERSO DESTRA  
PERCHÉ  $\text{NaAlO}_3$   $K_{ps}$  MOLTO BASSO

## → IN PRODUZIONE $\text{HNO}_3$ HO:



MA HO ANCHE UNA REAZIONE CONCORRENTE:



DEVO RIDURLA AL MINIMO: LO FACCO SCEGLIENDO OPPORTUNA TEMPERATURA PER ESALTARE REAZ.  $\textcircled{1}$

↑  
E CATALIZZATORE

PER  $\text{HNO}_3$  OTTIENGO CONCENTRAZIONI, PER DISTILLAZIONE, FINO AL 69% → OLTRE NON VADE: NON PULSCO AD ABBASSARE ULTERIORMENTE LA SOLUZIONE.

## → IN PRODUZIONE $\text{Al}$

PROCESSO COSTOSO, COMPLESSO DI TIPO ELETTROLITICO, INQUINANTE

↳ DEVO OTTENERE CROVITE FUSA ( $950^\circ\text{C}$ !)

$\text{HALO}_2$  → "ACIDO ALLUMINICO"

$\text{Na}_2\text{AlO}_2$  → "ALLUMINATO DI Na"

$\text{Al}_2\text{O}_3$  → ALUMINA

SI USA CROVITE  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  PERCHÉ:  $\left. \begin{array}{l} 6\text{F}^- \\ 3\text{Na}^+ \\ 1\text{Al}^{3+} \end{array} \right\}$  MOLTE CARICHE: POSSO AVERE MOLTI SCAMBI DI CARICHE DURANTE ELETTROLISI.

SULLA SUPERFICIE SI FORMA CROVITE SOLIDA PERCHÉ CI È  $T^\circ$  E  $P$  BASSA.

OGNI TANTO SI CAMBIANO GLI ANODI DI  $\text{C}$  (s) PERCHÉ IN  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  ULENTE CONSUMATO



Esperimento CU  
 Verifica del principio di Le  
 chatelier – Brown  
 sull'equilibrio  
 $\text{CuCl}_2 \leftrightarrow \text{CuCl}_4$



1

## 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.

2



**Problema:**

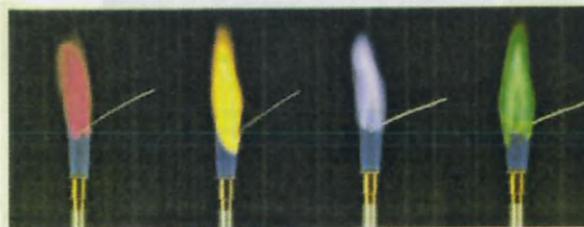
ho il carbonato di un metallo alcalino, come faccio a trovare quale metallo alcalino è (Li, Na, K, Rb, Cs) ?

**Via "spettroscopica"**

Si tratta del cosiddetto saggio alla fiamma.

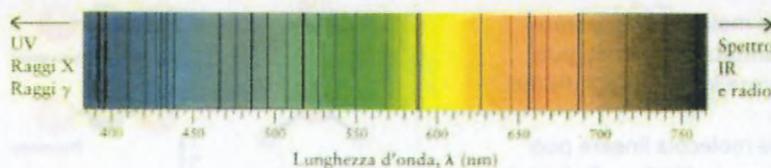
Due parole di approfondimento su questo tipo di tecnica di analisi.

Si chiama spettrometria atomica di emissione: si fornisce energia ad un atomo e questo emette una luce di un colore ben preciso: perché?



La fiamma e altre colorazioni formate da litio, sodio, potassio e cesio.

9

**Spettrometria atomica****Di assorbimento**

Un vapore di atomi attraversato dalla luce bianca assorbe la radiazione alle frequenze corrispondenti all'energia di eccitazione degli atomi. Riportiamo qui una piccola porzione dello spettro solare, nella quale gli atomi appartenenti agli strati esterni hanno assorbito la radiazione dovuta all'incandescenza sottostante. Molte delle righe sono ascrivibili all'idrogeno, e dimostrano che tale elemento è presente negli strati esterni più freddi del Sole.

10

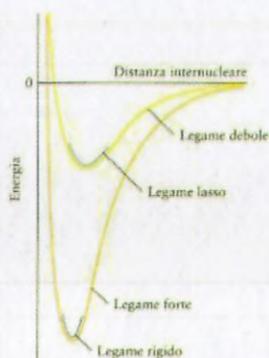
Molla rigida:

Forza di richiamo =  $k \times \text{elongazione}$

La frequenza vibrazionale,  $\nu$ , del legame tra due atomi A e B di masse, rispettivamente  $m_A$  ed  $m_B$ , è data da:

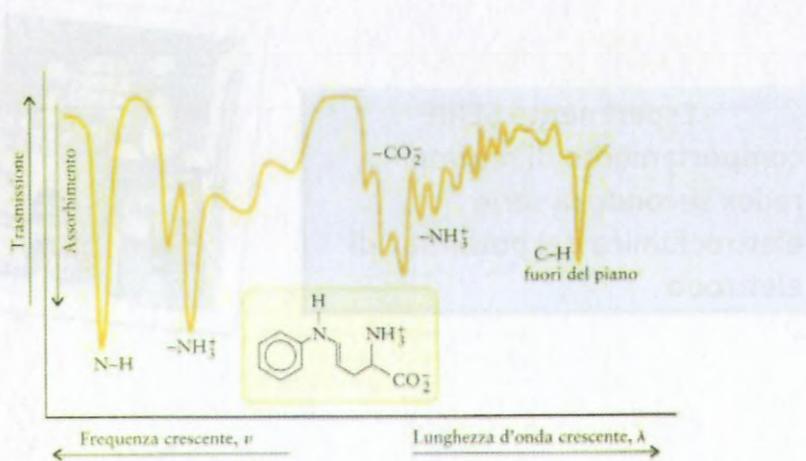
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$\mu$  = massa ridotta



La forza di un legame è la misura della profondità della buca nella curva dell'energia potenziale; la rigidità, che governa a sua volta la frequenza vibrazionale, è determinata dalla pendenza che caratterizza l'aumento dell'energia potenziale quando il legame si contrae o si allunga.

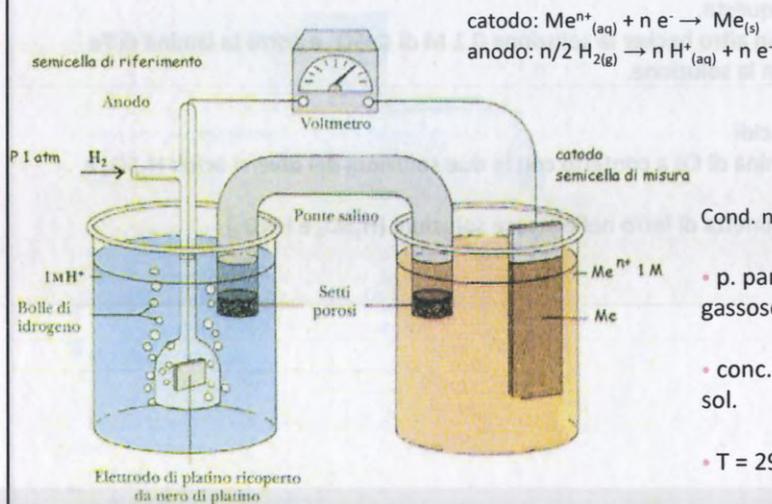
13



Lo spettro infrarosso di un amminoacido, con i gruppi che concorrono a formare alcuni dei picchi identificati. Lo spettro riproduce l'intensità dell'assorbimento.

14

## Misura del potenziale rev. di elettrodo

Schema di reazione:  $\text{Me}^{n+} + n/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + n \text{H}^+$ 

17

**Esperimento SERIE**

**comportamento di reazioni redox secondo la serie elettrochimica dei potenziali di elettrodo**

La serie elettrochimica riporta i potenziali di elettrodo degli elementi calcolati in condizioni normali. Il potenziale di elettrodo di un elemento misura la sua tendenza a ridursi.

Li/Li <sup>+</sup>	-3,045	Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1,63	H <sub>2</sub> /2 H <sup>+</sup>	0,00
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2,925	Zr/Zr <sup>4+</sup>	-1,53	Sb/Sb <sup>3+</sup>	+0,1
K/K <sup>+</sup>	-2,925	U/U <sup>4+</sup>	-1,4	Bi/Bi <sup>3+</sup>	+0,2
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923	Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1,19	As/As <sup>3+</sup>	+0,3
Ba/Ba <sup>2+</sup>	-2,90	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,763	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,337
Sr/Sr <sup>2+</sup>	-2,89	Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0,74	Ru/Ru <sup>2+</sup>	+0,45
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2,87	Ga/Ga <sup>3+</sup>	-0,53	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,800
Na/Na <sup>+</sup>	-2,713	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,44	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,854
La/La <sup>3+</sup>	-2,52	Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0,402	Pd/Pd <sup>2+</sup>	+0,987
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,37	In/In <sup>3+</sup>	-0,335	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1,2
Y/Y <sup>3+</sup>	-2,37	Tl/Tl <sup>+</sup>	-0,335	Au/Au <sup>3+</sup>	+1,50
Sc/Sc <sup>3+</sup>	-2,08	Co/Co <sup>2+</sup>	-0,30	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O/4 OH <sup>-</sup>	+0,401
Th/Th <sup>4+</sup>	-1,90	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,25	I <sub>2</sub> /2 I <sup>-</sup>	+0,535
Be/Be <sup>2+</sup>	-1,85	Mo/Mo <sup>3+</sup>	-0,2	Br <sub>2</sub> /2 Br <sup>-</sup>	+1,066
Hf/Hf <sup>4+</sup>	-1,70	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0,140	Cl <sub>2</sub> /2 Cl <sup>-</sup>	+1,358
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126	F <sub>2</sub> /2 F <sup>-</sup>	+2,65

18