



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1255

DATA: 27/10/2014

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

STUDENTE: Bechis

MATERIA: Chimica + Eserc.

Prof. Ronchetti

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.**



# REAZIONI

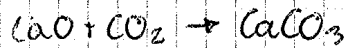
▶ legge di LAVOISIER della CONSERVAZIONE DELLA MASSA  
somma masse dei reagenti è uguale somma masse prodotti  
REAZIONE CHIMICA è un'equaz. che soddisfa tale legge.

▶ legge della conservazione della carica

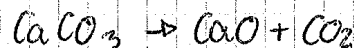
▶ classificazione

- NON Redox (senza trasferimento di  $e^-$ )

◦ SINTESI



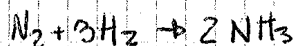
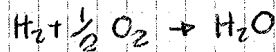
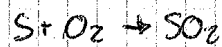
◦ DECOMPOSIZIONE



◦ SCAMBIO



- Redox (con trasferimento di  $e^-$ )



## DIFETTO DI MASSA

C-12 ha  $6p^+ + 6e^- + 6n = 12,099 \text{ UMA}$  } teorico

1 C-12 pesa in realtà  $12,00 \text{ UMA}$

$\Rightarrow \Delta = 0,099 \text{ UMA}$

Questo perché i nucleoni per legarsi tra loro impiegano un'E parte e per fare ciò rinunciano a una frazione della loro massa  $m = E/c^2$

$$\text{massa } e^- : 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \\ \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

$$(-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$\text{massa } p^+(m) = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

ii

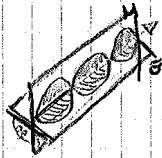
$$1 \text{ UMA} : 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \left( \frac{1}{12} \text{ } ^{12}\text{C} \right) \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad (1 \text{ UMA} \cdot N_A = 1 \text{ g})$$

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$$

$$c = 299 \text{ } 000 \text{ Km/s}$$



- SCOPERTA DELLA LUCE  
COME ONDA EM



$\lambda$  = lung. d'onda  
 $\nu$  = frequenza  
 $A$  = ampiezza

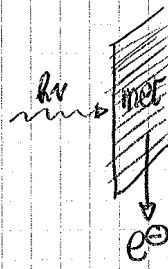
$v = c/\lambda$  ( $c = 300000 \text{ km/s}$ )

PROVA:

- DA INTERFERENZA

- DA DIFFRAZIONE  
su oggi con  
grandezze  $\propto \lambda$

Fraunhofer



LUCE ha ANCHE  
CARATTERE CORPUSCOLARE

(perché per dare  
l'effetto fotoelettrico  
deve avere per forza  
una quantità di  
moto e quindi una  
massa  $m$ )

per l'esistenza dell'  
EFFETTO FOTOELETTRICO:

- ▶ Metalli colpiti da onda EM  
rilasciano corrente di  $e^-$
- ▶  $\nu_0$  frequenza minima per  
attivare l'effetto  
 $\neq$   $\times$  ogni metallo
- ▶ Se  $\nu > \nu_0 \Rightarrow$  + quantità di  
moto agli  $e^-$  che  
acceleravamo.

LUCE  $\rightarrow$  onda EM  
 $\rightarrow$  FOTONI "pacchetti"  
di E quantizzata  
( $\times$  step - non continua)

$E = h\nu$  ( $h = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )  
↓ QUANTO

- ▶ N°  $e^-$  emossi  $\propto$  INTENSITÀ luce
- ▶ EMISSIONE Istantanea

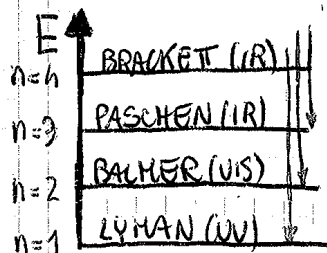
vale anche  
 $\times$  "  $e^-$  ?  
che  
connessi  
ci? anche  $e^-$   
ha  
natura  
dualist?  
Sì!

$= E_1$  (E  $\times$   $e^-$  lascia il metallo) +  $E_2$  (E cinetica  $e^-$  emesso)

- 1880-1890: SPETTRO DI EMISSIONE DEL H ECITATO (mod semplice  $\times$  si  $1e^0$ )

- ▶ Radiazioni emesse da H raggruppabili in SERIE.
- ▶ Transizioni delle diverse SERIE in relazione con  $n$  (COEFFICIENTE INTERO)  
 $n$  = numero quantico principale

Conferma dell'Emissione di E  
quantizzata  
↓  
orbite  $e^-$  sono definite e quantizzate



► de Broglie ipotizza che è possibile associare un'onda EM a qualsiasi corpo che abbia quantità di moto (e che sia in movimento); compreso l'e<sup>-</sup>.

• Relazione di Planck:  $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

• Relazione di Einstein:  $E = pc$

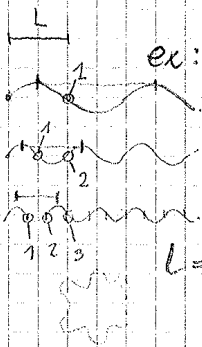
⇒  $h\nu = pc$  ;  $pc = h \frac{c}{\lambda}$

QUANTITÀ DI MOTO  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$  ( $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$  J s)

⇒ POSSO ASSOCIARE A UN e<sup>-</sup> IN MOVIMENTO UN'ONDA EM  $\lambda = h/mv$   
(dimostrato sperimentalmente perché e<sup>-</sup> dà DIFFRAZIONE e INTERFERENZA)

MA si parla di onda stazionaria che può fare solo determinate vibrazioni secondo la relazione:  $L = n\lambda/2$

RIVEDERE

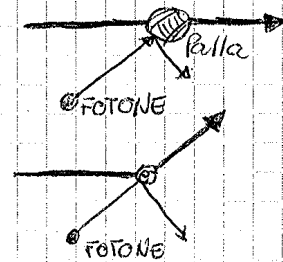


ex:  $n=1 \Rightarrow L = \frac{1}{2} \lambda$  ( $\lambda = 2L$ )  
 $n=2 \Rightarrow L = \lambda$   
 $n=3 \Rightarrow L = \frac{3}{2} \lambda$  ( $\lambda = \frac{2}{3} L$ )

$L =$  (nel moto elettronico a  $2\pi r$ )

$n\lambda = 2\pi r$  x orbitali circ.  
 Bohr  $\leftarrow mvr = n \frac{h}{2\pi r}$  ;  $mvr = n \frac{h}{2\pi r} = n \frac{h}{m\lambda}$   
 $\downarrow$   
 $m\lambda = n \frac{h}{mv}$  ;  $\lambda = \frac{h}{mv}$   
 DIMOSTRATA ANCHE COSÌ

Avevamo Natura corpuscolare la luce può interagire con oggetti in movimento di grandezze confrontabili. quindi per oggetti come e<sup>-</sup> "l'osservatore perturba l'osservato" (in realtà ciò accade sempre ma nel macrocosmo non "influisce")



⇒ Quando studio un e<sup>-</sup> non potrò mai determinare perfettamente posizione e velocità. SE NE TROVO 1, L'ALTRO È IMPRECISO.

Principio di Indeterminazione di HEISENBERG.

ADD PER LOCALIZZARE LA POSIZIONE DI 1 PARTICELLA (e<sup>-</sup>) IN MANIERA ACCURATA SI DEVE UTILIZZARE LOCE DI  $\lambda$  CONFRONTABILE CON L'OGGETTO.

e<sup>-</sup> dimensioni  $\text{Å}$  ( $10^{-10}$  m)  
 EM cadono nei RAGGI X, molto energetici e perturbano.

"Non posso definire con la necessaria precisione, attraverso una determinazione sperimentale, due grandezze fisiche coniugate quali, ad esempio,  $v$  e posizione e<sup>-</sup>"

O QUALSIASI PARTICELLA

(AUTOFUNZIONE: orbitale, vista come porzione di spazio in cui ho la probabilità =  $\Psi^2$  di trovare l'e<sup>-</sup>)

⇒ NASCE CONCETTO DI DENSITÀ ELETTRONICA (anche gli l prima)  
 (dovrebbe diminuire allontanandosi dal nucleo - sicuro x orb 's')

n	1	2	3	4
l	0	1	2	3
ORBITALE	s	p	d	f

MAX ORBITALE

- (n) orbitale e dimensioni (1s ha r < 2s)
- (l) forma e E orbitale
- (m) Come orbitale si orienta nello spazio o in un campo magnetico
- (m<sub>s</sub>) senso rotaz. e<sup>-</sup> intorno proprio asse

⇒ ORBITALE definisce lo STATO QUANTICO dell'e<sup>-</sup> attraverso un dato → VALORE DI ENERGIA

→ VALORE DI PROBABILITÀ DI DISTRIBUZIONE dell'e<sup>-</sup> intorno al nucleo ( $\Psi^2$ )

Per un ATOMO ISOLATO: nel caso ~~più~~ semplice

- E orbitale dipende da n e l

- Un LIVELLO ENERGETICO è costituito da orbitali con uguali n e l (es: 3p dove fisso  $\frac{n=2}{l=1}$ )

- Uno STATO ELETTRONICO (es: K, L, M, N) è costituito da orbitali con uguale n.

3p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>  
= liv. energetico

2s, 3p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>  
= STATO ELETTRONICO

n	l	m	orbitale	n° ORBITALI (max 2e <sup>-</sup> x orbitale)
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	-1, 0, +1	2p	3(x, y, z)
3	0	0	3s	1
	1	-1, 0, +1	3p	3(x, y, z)
	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5(x <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> -y <sub>2</sub> )
4	0	0	4s	1
	1	-1, 0, +1	4p	3(x, y, z)
	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5(x <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> , y <sub>2</sub> , z <sub>2</sub> , x <sub>2</sub> -y <sub>2</sub> )
	3	-3 ... +3	4f	7 (...)
5	0	0	5s	1
	1	-1, 0, +1	5p	3
	2	...		
	3	...		

⊕  
strato elettronico (livello)

⊕  
livello energetico (sottolivello)

● PRINCIPIO DI ESCLUSIONE (W. Pauli)

"In un atomo non possono coesistere due e<sup>-</sup> con tutti i numeri quantici uguali"

Al massimo  $n=, l=, m=$  ma  $m_s \neq$  (stesso orbitale ma spin opposto)



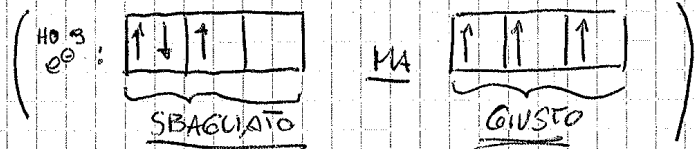
□ ORBITALE SATURO: contiene due e<sup>-</sup> accoppiati

□ ORBITALE INSATURO: " un solo e<sup>-</sup> disaccoppiato

● PRINCIPIO DI MASSIMA MOLTEPLICITA' (F. Hund)

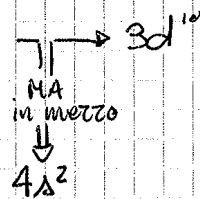
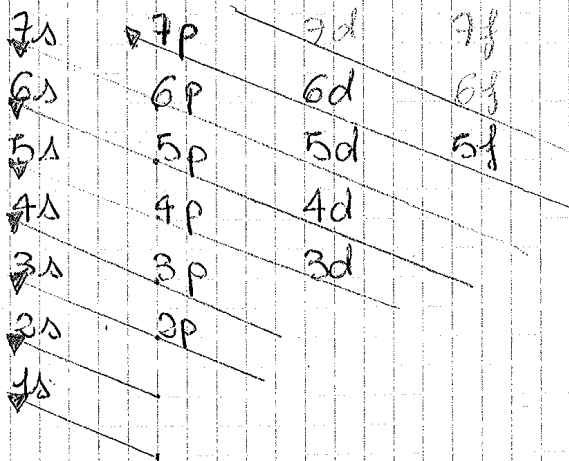
"Gli e<sup>-</sup> tendono a occupare il MAGGIOR NUMERO POSSIBILE di orbitali degeneri (isoenergetici)"

La configuraz. elettronica meno energetica (+ STABILE) è quella con la MASSIMA MOLTEPLICITA' di SPIN (e<sup>-</sup> disaccoppiati con spin paralleli).



● ORDINE DI RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI

Per  $n=3$  dovresti avere:  $3s^2, 3p^6$



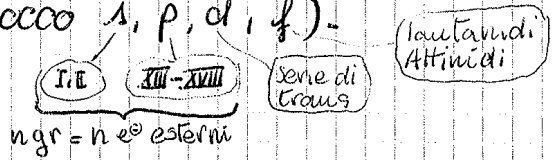
? di solo uno??

Gli ORBITALI "d" si riempiono con un PERIODO di ritardo! e gli "f" con 2 PERIODI di ritardo!

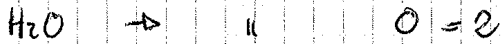
● REGOLA DELL' AUFBAU (W. Pauli)  
L del RIEMPIMENTO

- Riempimento progressivo degli orbitali a minore energia
- Principio di esclusione di Pauli (sempre soddisfatto)
- Regola della massima molteplicità di spin.

► BLOCCO Parte di TAVOLA PERIODICA in cui (lungo il gruppo) si satura un'orbitale (→ blocco s, p, d, f).



► Concetto di Valenza introdotto da MENGELEV(?) intero come numero di legami che l'elemento dà con l'H. (storico - realtà diversa)

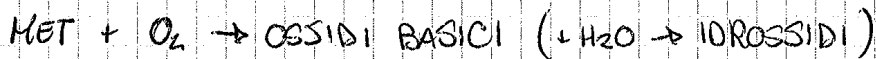


►  $n^2 = n^{\circ}$  totale orbitali in quello STATO ELETTRONICO



$1^2 = 1$	$2^2 = 4$	$3^2 = 9$	$4^2 = 16$
l 0	l 0-1	l 0-1-2	l 0-1-2-3
m 0	m 0-3	m 0-3-5	m 0-3-5-7

► CARATTERE METALLICO cedere  $e^-$  per ottenere conf. elettronica Esterna simile al GAS NOBILE che li precede:  $Li \rightarrow Li^+ + e^- \rightarrow (He)$



NB: AUMENTA SCENDENDO IL GRUPPO ( $e^-$  + lontani dal Nucleo xk n sale)  
DIMINUISCE LUNGO IL PERIODO

● PROPRIETA' PERIODICHE

① DIMENSIONI ATOMICHE (r)

x MET:

dist. tra 2 nuclei =  $\frac{r_{MET}}{2}$

adiacenti in 1 cristallo

(Na...)

composti dei due leg. x COVALENTI.

dist. tra 2 es. Cl<sub>2</sub> =  $\frac{r_{Cl_2}}{2}$

2 atomi stesso elemento

DIMINUISCE LUNGO IL PERIODO

(+ influenza del nucleo) → CARICA EFFICACE

AUMENTA LUNGO IL GRUPPO (aumenta n)

► CATIONE → r + piccolo  
► ANIONE → r + grande

► orbitali di molto schermanti → r + grandi

## ► Influenza PROPRIETÀ ATOMICHE sul comportamento degli elementi:

① Elem. gr. 16 & 17: E ionizzazione ELEVATE (serve tutt' E a strappare  $e^-$ )  
E aff. elettronica ALTAMENTE NEGATIVE (esotermiche)  
⇒ Cedono  $e^-$  con difficoltà ma li ATTRAGGONO con forza.  
⇒ Formano IONI NEGATIVI (ANIONI)  
⇒ COMPORTAMENTO NON METALLICO

② Elem. gr. 1: E ionizzazione BASSE  
E aff. elettronica lievemente neg.

Elem. gr. 2: E di (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup>) ionizzazione BASSE  
E aff. elettronica positiva (endotermiche)  
⇒ Cedono  $e^-$  FACILMENTE attraggono debolmente (nulla)  
⇒ Formano IONI POSITIVI (CATIONI)  
⇒ COMPORTAMENTO METALLICO

③ Elem. gr. 18: E ionizzazione MOLTO ALTE  
E aff. elettronica positiva (endotermica)  
⇒ Non tendono né a CEDERE né a RICEVERE  $e^-$   
⇒ GAS NOBILI

## ► VARIAZIONE PERIODICA COMPORTAMENTO METALLICO

• Comportamento correlato a GRANDE RAGGIO ATOMICO  
BASSA E ionizzazione

⇒ AUMENTA LUNGO IL GRUPPO  
DIMINUISCE LUNGO IL PERIODO

• Ossidi dei METALLI → BASICI } ossidi diventano +ACIDI da sin → destra  
ossidi dei NON MET. → ACIDI } lungo un periodo e +BASICI dall'  
alto verso il basso lungo un gruppo.

• Molti elementi dei gruppi principali formano IONI ISOELETRONICI con il GAS NOBILE + VICINO.

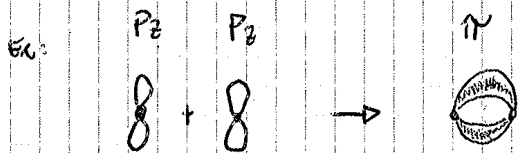
• MET dei gruppi 1<sup>a</sup> e 1<sup>a</sup> cedono o gli  $e^-$   $np$  o gli  $e^-$   $ns$  e  $np$ .

• MET di transizione cedono gli  $e^-$   $ns$  PRIMA degli  $e^-$   $(n-1)d$  e formano comunque più di uno ione.



② ORBITALE DI LEGAME A RICOPRIMENTO LATERALE:  $\pi$

legami  $\pi$  più deboli dei  $\sigma$ .

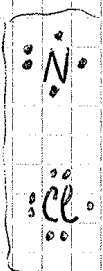
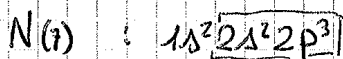


QUANDO SI PARLA DI LEGAME MULTIPLO: è costituito da un legame  $\sigma$  più uno o due legami  $\pi$  deboli.

● REGOLA DELL' OTTETTO (di Lewis)

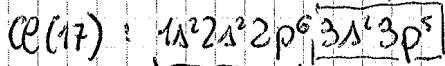
Nella formazione di un legame ogni atomo tende al raggiungimento della configurazione elettronica propria dei Gas Nobili, con 8  $e^-$  negli orbitali s e p dello strato più esterno.

Cerchiamo di legarsi per una conf. elettronica esterna OTTEZIALE



vuole 3 legami

( $\rightarrow +3e^- \rightarrow$  conf. el. est:  $2s^2 2p^6$ )



NOCCIOLO INTERNO (core)

vuole 1 legame

( $\rightarrow +1e^- \rightarrow$  conf. el. est.  $3s^2 3p^6$ )

X elementi di trans uso la valenza

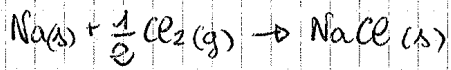
Per molecole (o ioni poliatomici) tolgo  $e^-$  usati nei legami e saturo a partire da atomi esterni

Configurazione elettronica secondo la Notazione di Lewis: Indica solo gli  $e^-$  di legame (presenti sullo strato elettronico esterno) di un atomo al suo stato fondamentale.

● Energia di legame (KJ/mol di legami)

Energia che si libera alla formazione di un legame o che si consuma nella rottura di un leg. chimico.

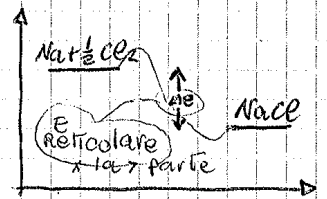
NB Per 1° Principio Termodinamica  $\Delta E_{tot}$  (e quindi anche  $\Delta H_{tot}$ ) deve essere uguale alla somma delle singole  $\Delta E$ :



$\Delta H_f = -411 \text{ kJ/mol}$   
 (entalpia di Formazione ( $\times 4 \text{ mole}$ ))

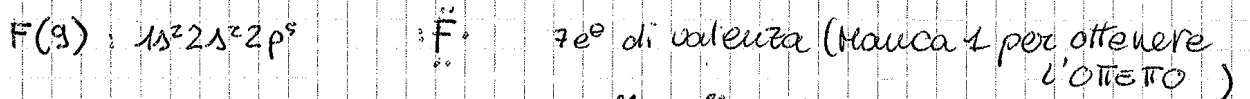
- |   |                                  |   |                    |
|---|----------------------------------|---|--------------------|
| ① $Na(s) \rightarrow Na(g)$               | $I_1$ E. sublimazione            | ⊕ | } chiedono energia |
| ② $\frac{1}{2} Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ | $I_2$ E. di dissociazione        | ⊕ |                    |
| ③ $Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$       | $I_3$ E. di ionizzazione         | ⊕ | } liberano energia |
| ④ $Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$       | $I_4$ E. di Affinità elettronica | ⊖ |                    |
| ⑤ $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl$    | $I_5$ <u>E. RETICOLARE</u>       | ⊖ |                    |

$$\Rightarrow \Delta H_f = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 = -411 \text{ kJ/mol}$$

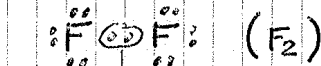


**LEGAME COVALENTE** In cui 2 atomi mettono in comune una coppia di  $e^-$  per cercare di saturare le proprie orbitali ( $\rightarrow$  Minore E  $\rightarrow$  + Stabilità).

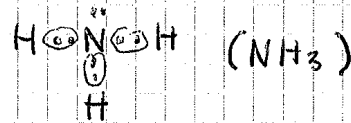
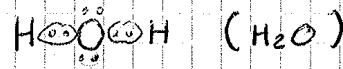
ORBITALI ATOMICI SPAZIATI SI SOVRAPPONGONO IN ORBITALI MOLECOLARI.



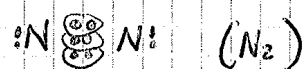
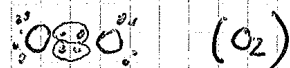
$\Rightarrow$  condivisione di  $2e^-$ :



LEGAME COVALENTE SEMPLICE



Esistono anche legami covalenti Multipli (doppi o tripli) dove si condividono più coppie di  $e^-$ , ad esempio nelle molecole:  
 (primo legame  $\sigma$  poi 1 o 2  $\pi$ )

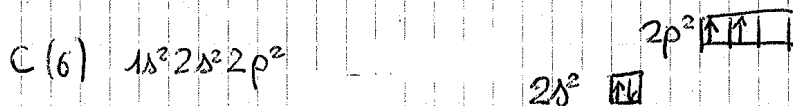


• ORDINE DI LEGAME  $\text{O}$ : Numero di coppie di  $e^-$  in comune fra i due atomi.

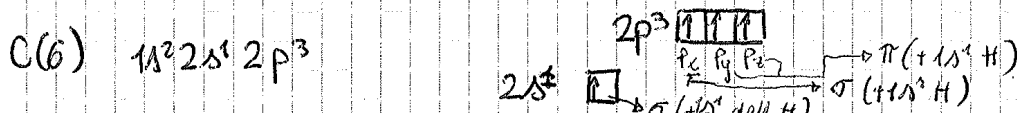


# IBRIDAZIONE ORBITALI

ci sono elementi che fanno eccezione alla regola dell'ottetto o alla VBT come ad esempio il C:



che dovrebbe dare 2 legami per saturare i suoi orbitali MA che in natura è sempre TETRAVALENTE (V=4). Per giustificare ciò si è teorizzato uno stato eccitato del C in cui è tetravalente:



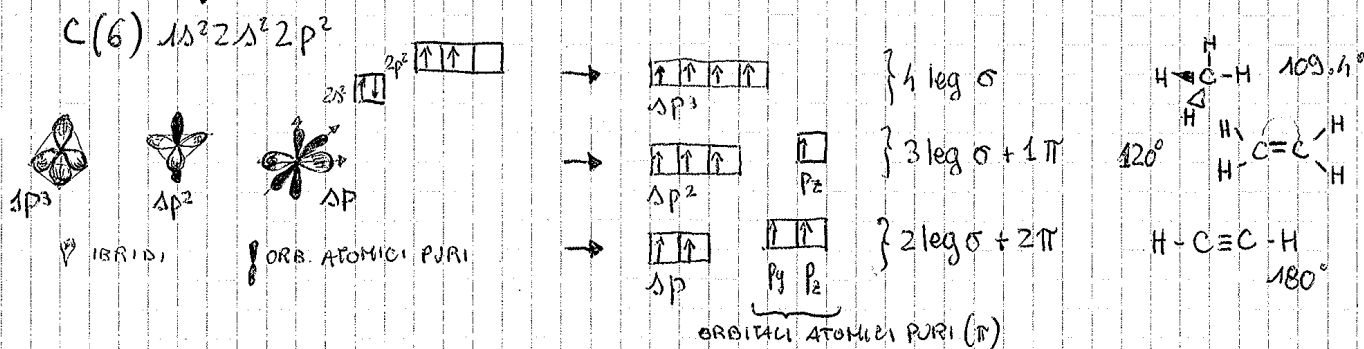
Ma ciò non soddisfa la realtà infatti è stato confermato sperimentalmente che il C nel  $CH_4$  origina 4 legami equivalenti (= angoli e lunghezza di legame), Isoenergetica.

Questa geometria di legame è spiegabile solo con la teoria matematica dell'ibridizzazione degli orbitali, ossia la COMBINAZIONE LINEARE delle funzioni d'onda di più orbitali (nel guscio elettronico) che dà origine ad una nuova orbitale ad E minore

NB: ORBITALE IBRIDA è ISOENERGETICA

I                      II dà solo legami  $\sigma$  (leg  $\pi$  x ORBITALI ATOMICI PURI  $p_y, p_z$ )

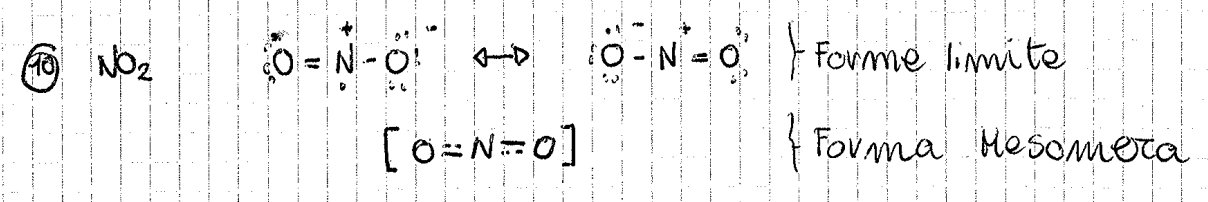
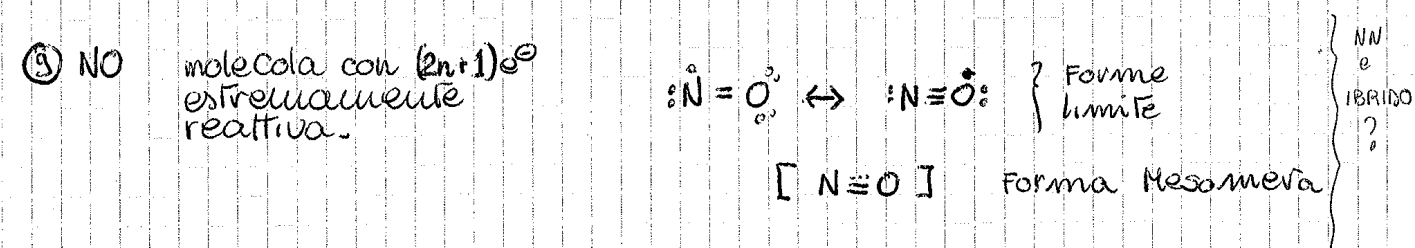
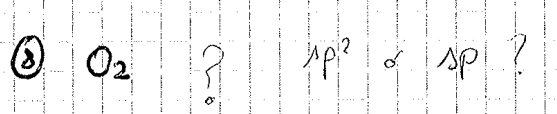
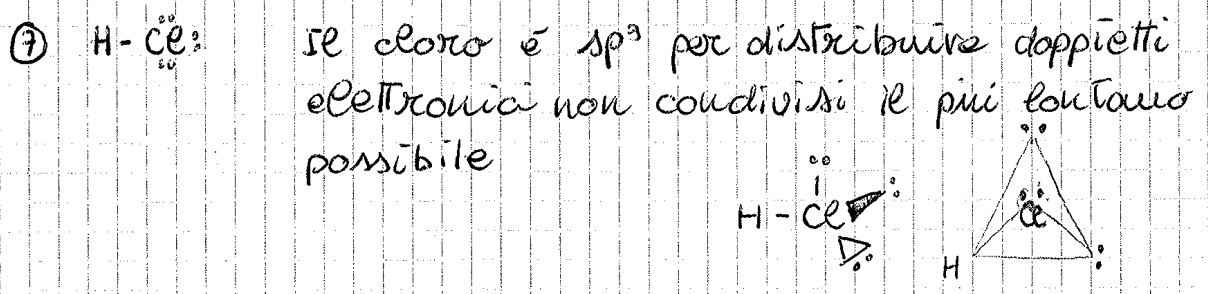
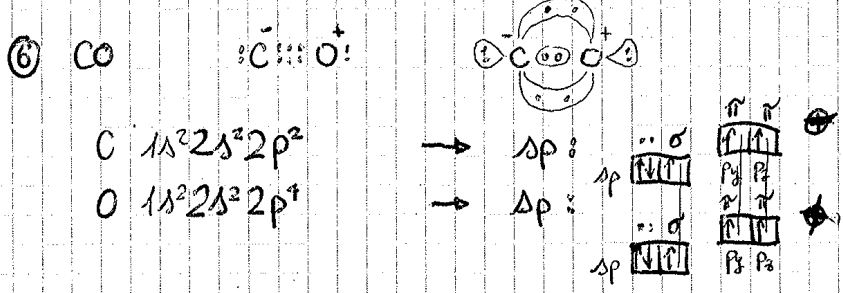
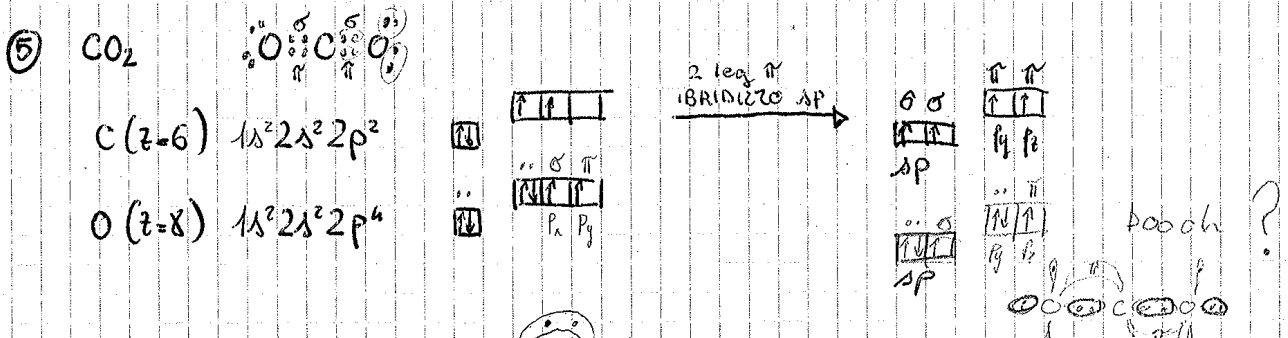
Quindi per il carbonio si fondono gli orbitali s con i p.



La teoria dell'IBRIDAZIONE è utile a giustificare legami, lunghezze ed angoli di legame per diversi elementi.

Ci sono elementi che ESPANDONO LA PROPRIA SFERA DI VALENZA (superano l'ottetto fino a 10, 12, 14...) perché dal 3° PERIODO AE tra orbitali s, p, d è piccola così che anche i d si possono ibridare dando valenza più alta.

$\Delta p^3 d^1$      $\Delta p^3 d^2$



## ▷ LEGAMI SECONDARI (deboli)

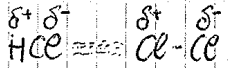
- DANNO RAGIONE A STATO SOLIDO O LIQUIDO
- INTERAZIONI CARICHE DI SEGNO OPPOSTO
- INTERAZIONI NATURA ELETTROSTATICA

### ① LEGAMI DI VAN DER WAALS

PER LE FORZE DI VAN DER WAALS: INTERAZIONI debolissime di natura elettrostatica tra molecole sia POLARI che APOARI

Influenzate da < DISTANZA INTERMOLECOLARE  
TEMPERATURA

tra < DIPOLI PERMANENTI (molecole polari)  $\text{Cl}-\text{H}$   
DIPOLO-DIPOLO INDOTTO ( " apolari polarizzate)  $\text{H}-\text{Cl}$



### ② LEGAMI DI LONDON

PER FORZE DI LONDON Mutua attrazione tra molecole anche uguali tra loro ed elettricamente simmetriche (APOARI) causati da spostamenti temporanei di carica negli atomi o molecole (DIPOLI TEMPORANEI INDOTTI)

NB ancora più deboli dei LEG VAN DER WAALS ( $\approx 1 \text{ kJ/mol}$ )

(Momento di dipolo molecolare = somma vettoriale momenti dipolari di legame CONTA LA GEOMETRIA!)

### ③ LEGAMI A IDROGENO di NATURA ELETTROSTATICA ( $\approx$ decine $\text{kJ/mol}$ )

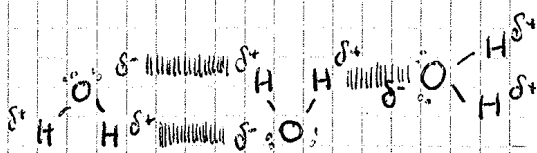
H-O

H-F

H-N

Può essere: 1) INTRAMOLECOLARE (mol organiche grandi)  
2) INTERMOLECOLARE ( $\text{H}_2\text{O}$ )

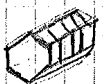
Atomo molto elettronegativo legato ad un H.



P. eb  $\text{H}_2\text{O} = 100^\circ\text{C}$  senza leg a H  $\rightarrow = -80^\circ\text{C}$   
P. fus  $\text{H}_2\text{O} = 0^\circ\text{C}$  senza leg a H  $\rightarrow = -100^\circ\text{C}$

• PERCHÉ GHIACCIO HA DENSITÀ <  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (INFATTI GALLEGGIA)

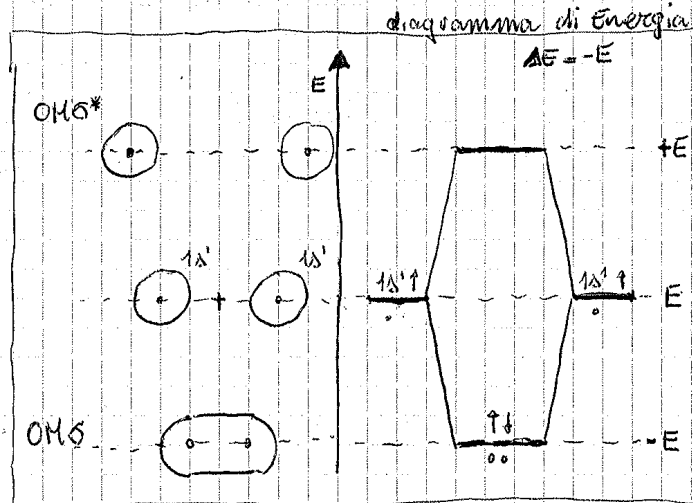
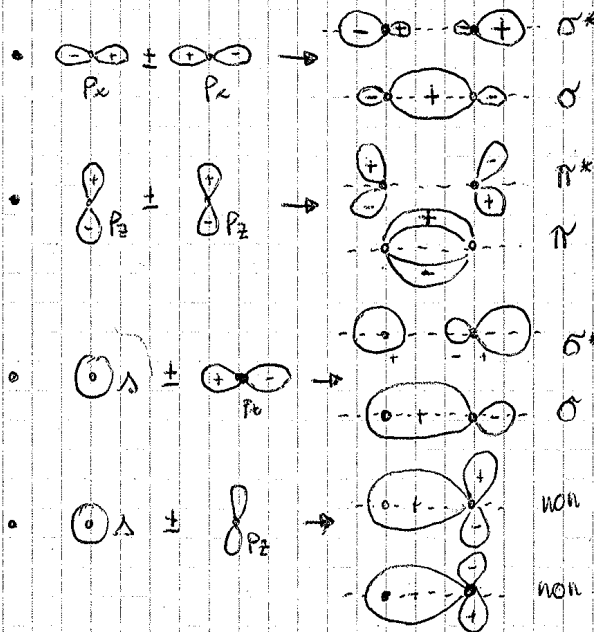
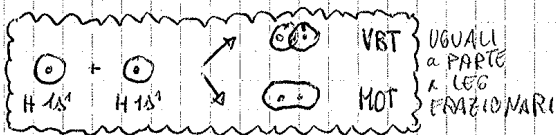
Perché nel ghiaccio le molecole sono più distanti che nell'acqua per la struttura ESAGONALE che lascia liberi dei "canali" dando una bassa densità. Struttura giustificata dal LEG. A H (con 4 O).  
Nell'acqua liquida le molecole sono impaccate meglio (grazie al leg. a H).



► TIPI DI ORBITALI MOLECOLARI: LEGANTI  $\sigma, \pi$

ANTI LEGANTI  $\sigma^*, \pi^*$

NON LEGANTI (\*)



NB: E uguale tra inizio e fine (\*)

► ORDINE DI LEGAME (L)  $L = \left[ (n^{\circ} \text{e}^{\ominus} \text{LEGANTI}) - (n^{\circ} \text{e}^{\ominus} \text{ANTILEGANTI}) \right] \cdot \frac{1}{2}$

► RIEMPIMENTO ORBITALI: Come sempre: PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI (spin  $\neq$ ) e REGOLA MASSIMA MOLTEPLICITA' HUND (max  $n^{\circ}$  orb degeneri occupati)

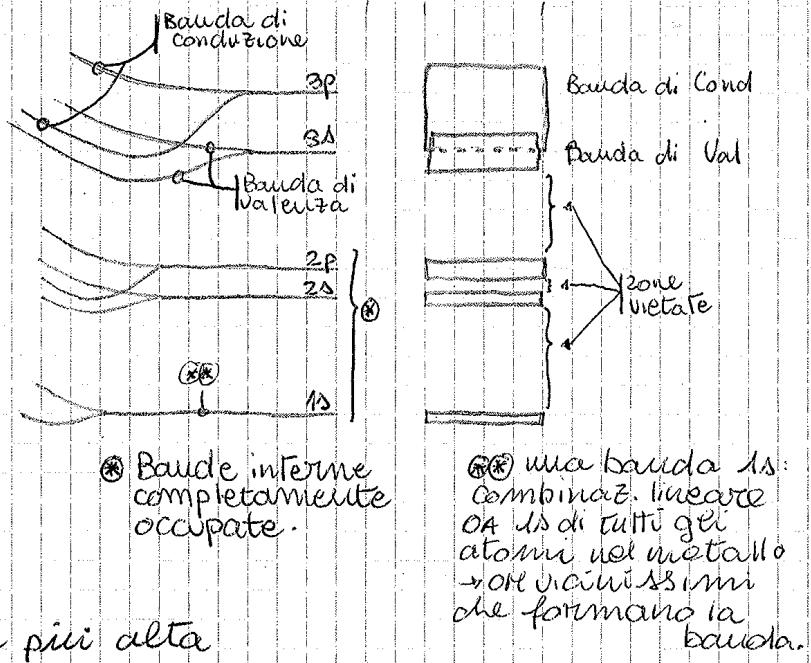
NB: LUNGO UN PERIODO ALL' AUMENTARE DI Z DIMINUISCE E ORBITALI ATOMICI (per disporre elementi nei diagrammi di energia) L'ORBITALE MOLECOLARE LEGANTE spostato verso il nucleo dell' atomo piú elettronegativo L'ORBITALE MOLECOLARE ANTI LEGANTE spostato verso meno elettroneg.

NB: La MOT considera anche gli e del CORE !!! Non parliamo di DOPIETTI NON CONDIVISI (su 1t in un orbitale)

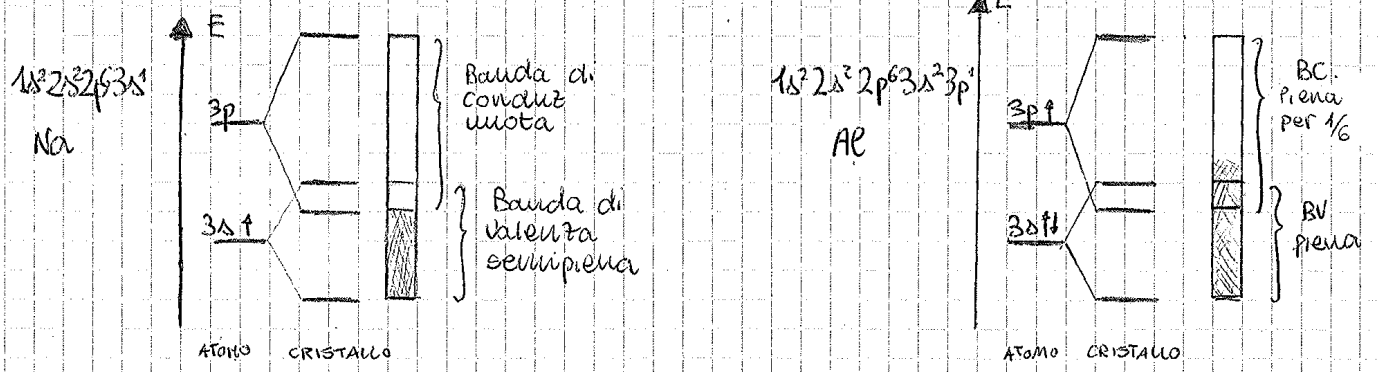
(Vedi libro per Aufbau riempimento diagrammi di Energia.) Anche con la MOT esistono gli ORBITALI IBRIDI.

Vedi libro per Motivazioni di chi si orienta o No in un campo magnetico.

- L'interazione (combinazione lineare) di OA di tipo ns da origine a OA energeticamente molto vicini costituenti una delle bande s (atomi ex H ne hanno 1 sola)  
Analogamente: bande d bande p



- BANDA DI VALENZA la banda a più alta energia possibile occupata dagli e<sup>-</sup> allo stato energetico fondamentale
- BANDA DI CONDIZIONE la banda vuota o parzialmente occupata, a E sempre maggiore della banda di valenza, in cui gli e<sup>-</sup> sono liberi di muoversi.



- ▶ MATERIALI CONDUTTORI Banda di Valenza in parte sovrapposta a quella di conduzione. gli e<sup>-</sup> sono liberi di muoversi.
  - GRUPPO 1: BV: PARZ. OCCUPATA, BC: VUOTA
  - GRUPPO 2: BV: COMPLETAM. OCCUPATA, BC: PARZ. OCCUPATA
  - GRUPPO 3: BV: completamente occupata, BC: parz. occupata
- ▶ MATERIALI SEMICONDUCTORI Banda di Valenza completamente occupata e SEPARATA da quella di conduzione (vuota) da AE superabili dagli e<sup>-</sup> (n 1/2 eV) se il sistema riceve Energia (termica, onde EM...) ex: Si (e molti semimetalli) NB: Per renderli CONDUTTORI SCALDO o FORNISCO ENERGIA oppure li "DROGO" (\*)
- Per riconoscere un semiconduttore SCALDO e la resistenza deve diminuire (AE superati ed e<sup>-</sup> liberi di muoversi) se aumenta è un CONDUTTORE (+ oscillazione ioni e<sup>-</sup> → opposizione al moto degli e<sup>-</sup>).
- ▶ MATERIALI ISOLANTI Banda di Valenza completamente occupata SEPARATA da banda di conduzione con un AE non superabile dagli e<sup>-</sup>

▶ Legge di Avogadro: "Volumi uguali di gas ( $= \sigma \neq$ ) nelle stesse condizioni di T e P, contengono lo stesso n° di molecole".

IL VOLUME DI UNA MOLE DI GAS IN COND. NORM. (1 atm, 0°C) =  $\boxed{22,414 \text{ l}}$

▶ Legge di Dalton: "La pressione totale P di un miscuglio gassoso, è uguale alla somma delle pressioni parziali p dei diversi gas componenti il miscuglio". (per ottenere p parziali applico  $P_i = n_i RT$ )  
(Volume Molare)  
del componente

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

Un altro metodo per ottenere le p parziali è di moltiplicare la  $P_{TOT} \cdot x_i$  ( $x_i =$  frazione molare del gas,  $x_i = n_i / n_{TOT}$ )

$$p_i = P_{TOT} \cdot x_i \quad (\text{POSSO RICAUCARCI ANCHE } P_{TOT})$$

NB  $\overline{PM}$  peso molecolare medio miscuglio di gas:  $\overline{PM} = PM_1 x_1 + PM_2 x_2 + \dots + PM_n x_n$

**GAS REALI** (più prossimi alla liquefazione)

- Assumono comportamenti ideali quando LONTANI da condizioni di liquefazione ( $P$  basse,  $T$  alte)
- Dimensioni delle molecole (covolume) e l'esistenza di forze attrattive intermolecolari determinano lo scostamento dal comportamento ideale

$$\Rightarrow P_{IDEALE} = P_{REALE} + \underbrace{a \frac{n^2}{V^2}}_{\text{polarizzabilità molecola}} \text{ libro} \quad \left( \begin{array}{l} p_x \text{ urti sulla parete è minore x le} \\ \text{F attrattive sulle molecole a} \\ \text{molosso delle pareti} \end{array} \right)$$

$$V_{IDEALE} = V_{REALE} - \underbrace{bn}_{\text{COVOLUME}} \quad \left( \begin{array}{l} b \text{ coeff. x interazioni} \\ \text{repulsive tra molecole} \\ \text{che fanno aumentare vol.} \end{array} \right)$$

NB a e b caratteristici per ogni specie gassosa.

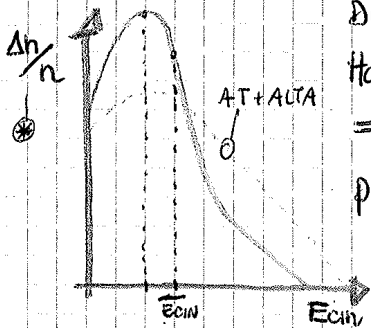
Eq. di Van der Waals:

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$$

Un AERIFORME è detto GAS se non può liquefarsi per semplice compressione.  
VAPORE se può liquefarsi per semplice compressione.

(Per liquefare si COMPIME e RAFFREDDA per far prevalere F.ATTRATTIVE)





Distribuzione delle  $E_{cin}$  delle particelle di un gas  
 Ha una forma di GAUSSIANA ASIMMETRICA (cedata)  
 $\Rightarrow \overline{E_{cin}}$  avrà sempre valore maggiore del  
 picco massimo (perché cedata).

• Aumentando la  $T$  abbiamo una  
 distribuzione + APPIATTITA (+ Molecole ad  $E$  magg.)

PROBABILITÀ DI PART. CON QUELL'  $E_{cin}$

$\overline{E_{cin}}$ : Media delle  $E$  delle molecole, che per reagire  
 dovranno avere  $E > \overline{E_{cin}}$  ( $\Delta E = E$  di ATTIVAZIONE)

NB: TRA 2 GAS CON MASSA ATOMICA (o MOLECOLARE) DIVERSA SI NOTA CHE  
 HANNO UNA DISTRIBUZIONE MOLTO SIMILE MA SE (es) UNO HA MASSA MINORE  
 AURA  $\nu$  MAGGIORE  $\rightarrow$  Non c'è relazione tra  $m$  (quantità di  
 moto) ed  $E$  delle MOLECOLE.

### CINETICA CHIMICA:



•  $\nu$  di Reazione:  $\frac{\text{APPROPRIETA}}{\Delta E}$  variazione di  $[A]$  o  $[B]$  nell'unità di tempo.

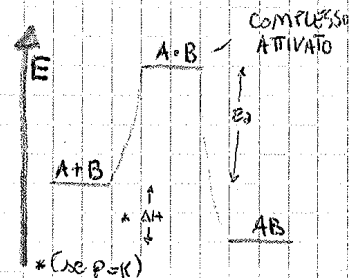
• SI STUDIA LA  $\nu$  DI COMPARSA (o SCOMPARSA) DI PRODOTTI (o REAGENTI)  
 UNA REAZIONE SI DICE SPONTANEA SE AGCO E AVVIENE IN TEMPI VERIFICABILI

La velocità di reazione dipende da: NATURA e CONCENTRAZIONE REAGENTI  
 TEMPERATURA  
 PRESENZA DI CATALIZZATORI  
 STATO SUDDIVISIONE REAGENTI

NB  $\frac{d[E]}{dt} = \nu$  Istantanea  
 (facendo la derivata)  
 $\rightarrow$  pendenza della  $T_g$

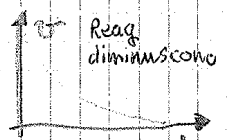
• Teoria degli URTI Una reazione avviene solo quando le molecole  
 dei reagenti si urtano e la  $\nu$  dipende dall' $E$  degli urti e dalla  
 % di URTI EFFICACI (che soddisfano il FATTORE ENERGETICO ( $E_A$ ) ed  
 il FATTORE STERICO in cui agiscono i catalizzatori)

NB:  $+T \rightarrow +URT$   $\rightarrow +URT$  EFFICACI  
 $+ [REAGENTI] \rightarrow +URT$   $\rightarrow +URT$  EFFICACI  
 CATALIZZATORE  $\rightarrow$  STESSI URTI ma + EFFICACI



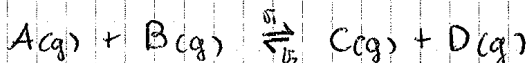
• Equazione cinetica:  $\nu = k [A] [B]$

$\nu$  diminuisce al decrescere dei reagenti fino ad annullarsi  
 $k$  di velocità varia da reazione a reazione ed è  $f(T)$



• Ordine di Reazione:  $aA + bB \rightarrow cAB$   $\nu = [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$  ( $\alpha, \beta \neq a, b$  di solito)  
 È dato dalla sommatoria degli esponenti che compaiono nella  
 eq. cinetica. DETERMINABILI SOLO PER VIA SPERIMENTALE

# EQUILIBRIO CHIMICO Relazione tra due trasformazioni $v_1 = v_2$



EQUILIBRIO OMOGENEO (tutti gas)

$$\left( \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A][B] \\ v_2 = k_2 [C][D] \end{array} \right)$$

TEMPO  
 $t = t_0$   
 $t = t_1$   
 $t = t_{eq}$

A+B

A+B+C+D

A+B+C+D

$$v_1 = k_1 [A][B]$$

$$v_2 = 0$$

$v_1$  diminuito

$$v_2 > 0$$

$$v_1 = v_2$$

Si è raggiunto l'EQUILIBRIO DINAMICO

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 [A][B] = k_2 [C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = k_c$$

$$(k_1, k_2, k_c = k \text{ se } \tau = \kappa)$$

NB: Se c'è eq. dinamico ( $v_1 = v_2$ ) gli ESPONENTI per l'ordine di reazione ( $\alpha$  e  $\beta$ ) coincidono con i COEFFICIENTI STECHIOMETRICI ( $a$  e  $b$ )  
 (vedi legge dell'azione della massa).

SE T è COSTANTE



$$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \left( \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = k_p \right)$$

( $p_A = P_{tot} \cdot X_A$ )

\* Utile in fase gassosa!

$k_c$  e  $k_p$  sono funzioni della T, quindi a T=cost non variano; In presenza di variazioni di P o V, l'equilibrio si sposterà per non far variare le costanti.

NB:  $k_p$  e  $k_c$  sono DIVERSE ma c'è tra loro una RELAZIONE:

per A:  $p_A \cdot V = n_A RT$ ;  $\frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \Rightarrow [A] = \frac{p_A}{RT}$

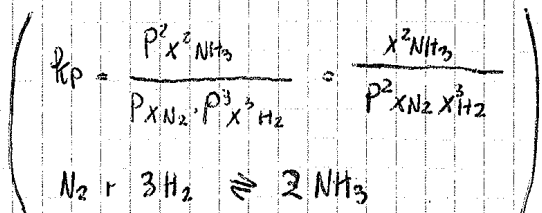
$$\Rightarrow k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \cdot \left( \frac{1}{RT} \right)^{(c+d-a-b) = \Delta n}$$

$$k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}$$

Amoli GASSOSE  
(se Eq. o sol. non si contano)

se  $\Delta n = 0 \Rightarrow k_c = k_p$  (adimensionale, non serve V)

•  $\Delta n < 0$  c'è una diminuzione di Vol  
 un aumento di P  $\Rightarrow$



dim. P  
 ↓  
 dim. Vol  
 ↓  
 FAVORISCO  
 IL LATO CHE  
 HA - mol e  
 - Vol (mol  
 = 22,6 l e  
 12 cm)

• se Aumento  $P_{tot}$  (diminuisco V) favorisco i prodotti  
 SPOSTAMENTO VERSO DESTRA dell'Eq.  
 volume minore

• se Diminuisco  $P_{tot}$  d'eq. si sposta verso SINISTRA (vol maggiore)

•  $\Delta n > 0$  c'è un aumento di Vol  
 diminuzione di P  $\Rightarrow$

le contrario

$\Delta n = 0$  la P non influenza  
 AGISCO SULLE [..]

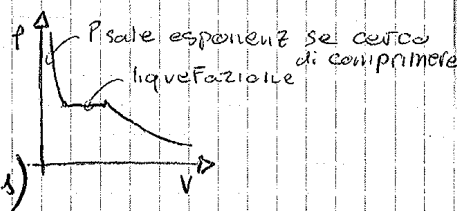


STATO LIQUIDO distanza intermolecolare = ordine di grandezza che nei solidi cristallini

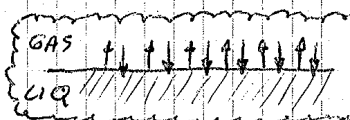
$$\bar{E}_{an} \propto T \quad (in = cond \quad \bar{E}_{an(cq)} \gg \bar{E}_{an(c)})$$

Proprietà  
Principali

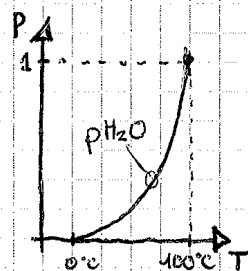
- ▶ HANNO VOLUME MA NON FORMA PROPRIA (aum di T → aum di V TRASCURABILE)
- ▶ DENSITÀ >> RISPETTO AI GAS
- ▶ INCOMPRESSIBILI
- ▶ CAPACITÀ DI FLUIRE (forze di Van der Waals)



- Molecole in superficie hanno meno interazioni rispetto a quelle interne, alcune delle superficiali evaporano e si instaura quindi un EQUILIBRIO DINAMICO quando  $n^{\circ}$  part. che evaporano =  $n^{\circ}$  part. che condensano  
SE EQUILIBRIO DINAMICO RAGGIUNTO → VAPORE SATURO non potrebbe ospitarne di +.



- TENSIONE DI VAPORE ( $p$ ) è la pressione esercitata dal vapore saturo in equilibrio col suo liquido (o solido) ad una certa temperatura (p di un solido esiste ma di solito trascurabile o inglobata nella sua  $p_0$ ).



NB: un liquido bolle quando  $p = p_{ESTERNA}$  ( $p_{EST}$  è  $f(p)$ )

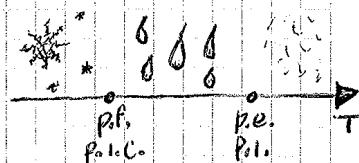
ex: a 100°C H<sub>2</sub>O ha  $p = 1 \text{ atm}$  ⇒ Se  $p_{EST} = 1 \text{ atm}$  ogni punto della sua massa comincia ad evaporare (bolle)

• EQUAZIONE CLAUDIUS CLAPEYRON:  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$p_1$  e  $p_2$ : TENSIONI DI VAPORE A  $T_1$  e  $T_2$   
 $R$ : 8.31 J/Kmol

- PUNTO DI EBOLLIZIONE = PUNTO DI LIQUEFAZIONE  
Temperatura alla quale  $p = p_{EST}$

- PUNTO DI FUSIONE = PUNTO DI INIZIO CONGELAMENTO  
Temperatura in cui TENS. DI VAPORE DEL SOLIDO eguaglia la TENSIONE DI VAPORE DEL LIQUIDO in equilibrio con esso.



● PROPRIETÀ COLLAGATIVE DELLE SOLUZIONI dipendono unicamente dal n° \*  
(e non dalla natura) di particelle di soluto

- ① ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE.  $P(H_2O+NaCl)$  a  $100^\circ C < 1 \text{ atm}$  (balle dopo)
- ② ABBASSAMENTO T. di CONGELAMENTO. Sale + Neve
- ③ INNALZAMENTO T. di EBOLLIZIONE
- ④ PRESSIONE OSMOTICA

① Legge di Raoult abbassamento di TENSIONE DI VAPORE della soluzione rispetto alla TENSIONE DI VAPORE del solvente puro

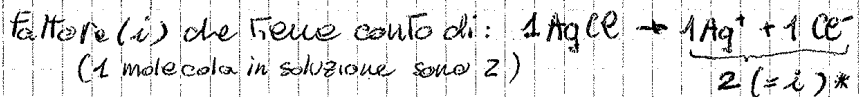
$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{(n+N)} = X_{\text{soluto}}$$

n: moli soluto (non volatile)  
N: " solvente  
P: tens. vapore soluz  
P<sub>0</sub>: " " solv. puro

$$\begin{aligned} P_0 - P &= X_n \cdot P_0 \\ P &= P_0 - P_0 X_n = P_0 (1 - X_n) \\ &= P_0 (X_0) \end{aligned}$$

- Condizioni di Validità:
- $P_0 \gg P$  del soluto (TENS DI VAPORE)
  - Soluz sufficientemente diluita
  - Interazioni nulle Soluto/Solvente
  - NO FENOMENI ASSOCIATIVI / DISSOCIATIVI nella SOLUZIONE (NO FORMAZIONE IONI IN SOLUZIONE)
- CONDIZIONI IDEALITÀ PER SOLUZIONI

vale solo per soluti che non sono ELETTROLITI  
(organici tipo zuccheri)  
seno deve aggiungere



② CRIOSCOPIA abbassamento T. di congelamento

$$\Delta T_c = k_c m$$

$$\Delta T_c = k_c \left(\frac{g}{gM}\right)$$

$$\frac{^\circ C \cdot Kg}{mol}$$

$$\left( k_c (H_2O) = 1,86 \frac{^\circ C \cdot Kg}{mol} \right)$$

costante crioscopica solvente

③ EBULLIOSCOPIA innalzamento T. di ebollizione

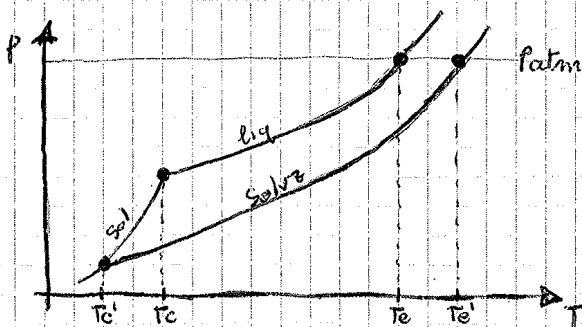
$$\Delta T_e = k_e m$$

$$\Delta T_e = k_e \left(\frac{g}{gM}\right)$$

$$\frac{^\circ C \cdot Kg}{mol}$$

$$\left( k_e (H_2O) = 0,51 \frac{^\circ C \cdot Kg}{mol} \right)$$

costante ebullioscopica solvente



Quando  $T = T_c$  solvente puro solidifica, P e T costanti fino a solidificazione completa (proc. esotermico)

Quando  $T = T'_c$  inizia a solidificare parte del solvente e la soluzione si concentra; Raffreddandolo vi è la separazione di altro solvente solido fino alla temperatura alla quale si separano solvente e soluto entrambi solidi.

► forse solvente solidifica già da  $T_c$ , ma in solto a  $T = T'_c$  (si concentra la sol. fino a separar. e solv solidifica inglobando il soluto ( $T = T'_c$ ))

• Prima definizione di ACIDI & BASI (ARRHENIUS)

ACIDI secondo Arrhenius sono sostanze (HA) che, se sciolte in H<sub>2</sub>O, liberano PROTONI (H<sup>+</sup>) [in realtà ione idrossonio H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (in H<sub>2</sub>O)]

BASI secondo Arrhenius sono sostanze (BOH) che, se sciolte in H<sub>2</sub>O, liberano ioni OSSIDRILLI (OH<sup>-</sup>)

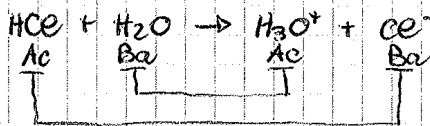
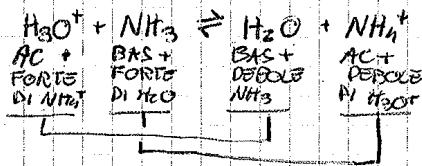
• Seconda definizione di ACIDI & BASI (BRÖNSTED-LOWRY)

ACIDI sono sostanze in grado di cedere PROTONI alle basi

BASI sono sostanze in grado di acquistare PROTONI dagli acidi

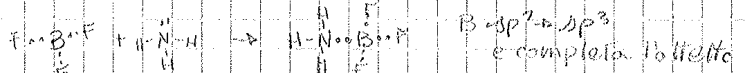
→ Un acido mostra le sue proprietà in presenza di una base

→ COPPIA ACIDO/BASE



• Terza definizione di ACIDI & BASI (LEWIS)

ACIDI secondo Lewis sono sostanze ELETROFILE, in grado di accettare una coppia di e<sup>-</sup> (molecole con ottetto elettronico incompleto BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>)



BASI secondo Lewis sono sostanze NUCLEOFILE, in grado di donare una coppia di e<sup>-</sup> non impiegata in un legame (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>)

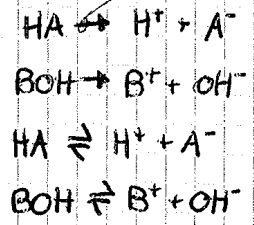
NB: ACIDI FORTI (che si dissociano completamente): HBr, HNO<sub>3</sub>  
 Sono tra due acidi (non forti) quello più forte è quello con la *k<sub>a</sub>* più alta.  
 HCl, HCO<sub>3</sub> (clorico), HI, HCO<sub>4</sub> (perclorico), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1<sup>a</sup> dissociazione)

NB: AD UN ACIDO FORTE È SEMPRE CONIUGATA UNA BASE DEBOLE e VICEVERSA.

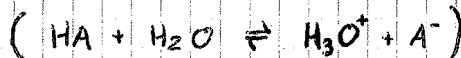
Reazioni di dissociazione Acido/BASE

TRASFORMAZIONE COMPLETA e IRREVERSIBILE

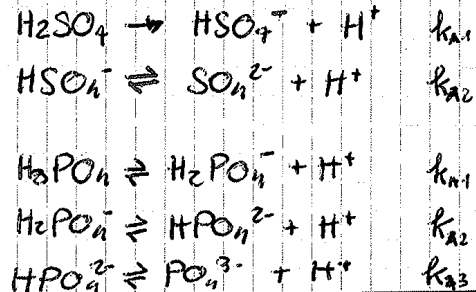
- ACIDO MONOPROTICO FORTE
- BASE MONOBASICA FORTE
- ACIDO DEBOLE
- BASE DEBOLE



quasi tutte le basi sono forti (se non lo sono è detto)  
*k<sub>c</sub> = k<sub>i</sub> = k<sub>A</sub>*  
*k<sub>c</sub> = k<sub>i</sub> = k<sub>B</sub>*



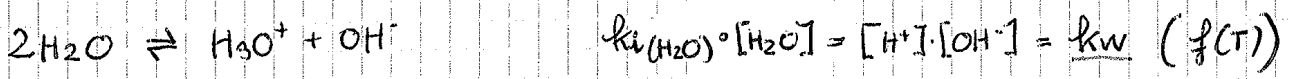
• ACIDI POLIPROTICI



*k<sub>A1</sub> >> k<sub>A2</sub> > k<sub>A3</sub>*  
 + altre *k<sub>A1</sub> < k<sub>B</sub>*  
 → + ⇌  
 → tutta biotattica

è difficile portare via un protone a una molecola nel cont. sol.

• PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA:  $H_2O$  è un elettrolita DEBOLISSIMO



$K_w$  = PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA (COSTANTE A T COSTANTE)  
 $\downarrow$   
 $= 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{g_{IONI}^2}{L^2}$  (a  $T=25^\circ C$ )

NB: se cambio la T cambia  $K_w$  e cambierà anche il valore del pH \*

• DEFINIZIONE di pH: nell' $H_2O$  pura a  $25^\circ C$   $[OH^-] = [H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \frac{g_{IONI}}{L}$  (NEUTRALITÀ)

- SOLUZIONI NEUTRE SE  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} g_{IONI}/L$
- SOLUZIONI ACIDE SE  $[H^+] > [OH^-]$  cioè  $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} g_{IONI}/L$
- SOLUZIONI BASICHE SE  $[H^+] < [OH^-]$  cioè  $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} g_{IONI}/L$

Per facilitare si usa il pH:

$pH = -\log_{10}([H^+])$  → NEUTRA  $pH = 7$   
 → ACIDA  $pH < 7$   
 → BASICA  $pH > 7$

( \*  $H_2O$  NEUTRA  $\begin{matrix} 1^\circ C & pH = 7,47 \\ 25^\circ C & pH = 7 \\ 99^\circ C & pH = 6,15 \end{matrix}$  ) calcolo  $K_w$  a  $99^\circ C$   
 (  $pOH = -\log_{10}([OH^-])$  )

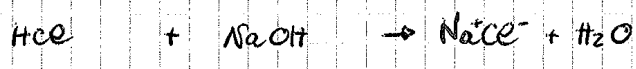
NB a  $25^\circ C$ :  $pOH + pH = 14$

vedi Dispensa

• IDROLISI Interazione tra  $H_2O$  e un SALE in essa disciolto che talvolta produce un  $\Delta pH$  della soluzione

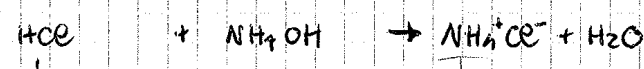
PER SAPERE SE C'È IL  $\Delta pH$  GUARDO DA COSA DERIVA IL SALE:

• AC. FORTE + BASE FORTE → SALE NON IDROLIZZA e SOLUZIONE RIMANE NEUTRA



IONI IN SOLUZIONE:  $\begin{matrix} Na^+ \\ Cl^- \\ H^+ \\ OH^- \end{matrix}$  derivano da A/B forti non è un eq e rimangono ioni  $pH=7$

• AC. FORTE + BASE DEBOLE → SALE IDROLIZZA e SOLUZIONE ACIDA (idrolisi acida)

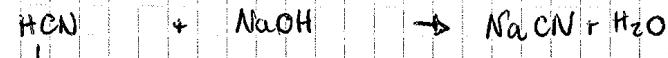


$HCl$  elettrolita forte  
 $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$  che non si ricombinano

$NH_4OH$  IDROSSIDO DI AMMONIO Base debole!!!

IONI IN SOL. :  $NH_4^+$  da base debole → c'è un equilibrio che trasforma parte delle ioni in base (con somma  $[OH^-]$  dall'eq dissociativo  $H_2O$ )  
 $Cl^-$  da ac. forte → OK  
 $H^+$   $OH^-$   $\{ [H^+] > [OH^-] \}$  "naufragato" da  $NH_4^+$

• AC. DEBOLE + BASE FORTE → SALE IDROLIZZA e SOLUZIONE BASICA (idrolisi basica)



$HCN$  elettrolita debole  
 $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$   
 Formano  $HCN$  (parte)

IONI IN SOL. :  $Na^+$  da base forte → OK  
 $CN^-$  da ac. debole → eq che ne trasforma una parte in  $HCN$  (riba  $[H^+]$ )  
 $[H^+][OH^-]$  prevale  $OH^-$  → Basica

• AC. DEBOLE + BASE DEBOLE →  $K_{ac} > K_{bas}$  ⇒ SOLUZ ACIDA ( $pH < 7$ )

$K_{ac} = K_{bas}$  ⇒ SOLUZ. NEUTRA ( $pH = 7$ )

$K_{ac} < K_{bas}$  ⇒ SOLUZ. BASICA ( $pH > 7$ )

• LEGGE DI MOSELEY (1913)

Transizioni =

b uguali  
anche se  $K \neq$

$$\sqrt{\nu} = A(z - b)$$

COSTANTE CARATTERISTICA DELLA RADIAZIONE CONSIDERATA ( $K_{\alpha 1}, K_{\beta}$ ) È NON DEL MET. = in anticaodi diversi

$$\nu = A^2(z - b)^2$$

$$\nu = a(z - b)^2$$

COSTANTE DI SCHERMO ( $e^-$  + interni che schermano carica nucleare) PROPRIA DELLA SERIE CONSIDERATA

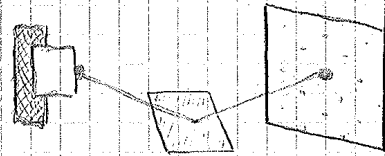
K  
L  
M  
N

TRANS ALLA STESSA SERIE (es K) HANNO b = uguale se le K costanti di ( $K_{\alpha}, K_{\beta}$ )

Conoscendo  $\nu$  ( $K_{\alpha}$  è una  $\lambda$  dalla quale ricavare  $\nu$ ) e  $Z$  per due anticaodi posso ricavare  $a$  e  $b$  con un sistema. Conoscendo  $a, b, \nu$  posso ricavare  $Z \rightarrow$  Metallo dell'anticaodo

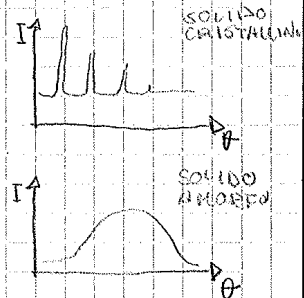
• DIFFRAZIONE DEI RAGGI X. L'ipotesi (di M. Von Laue) che i solidi cristallini hanno una struttura interna regolare e precisa (si vedeva macroscopicamente per angoli di rottura ad es) viene confermata dalla diffrazione dei raggi X su un reticolo cristallino (SOLFURO DI ZN)

Reticolo Cristallino: DISPOSIZIONE ORDINATA e RIPETITIVA DI IONI, ATOMI, MOLECOLE IN UN SOLIDO CRISTALLINO (concetto "infinito")



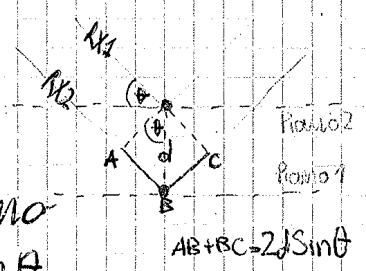
Cella Elementare: LA PIÙ PICCOLA PORZIONE DI RETICOLO CRISTALLINO GEOMETRICAMENTE SIGNIFICATIVA

Solidi Amorfi: Solidi (come liquidi raffreddati e alta  $\mu$ ) CON FORMA E VOLUME PROPRI MA PRIVI DI RETICOLO CRISTALLINO (FONDONO IN UN RANGE DI T di  $\sim 10^2$ )



• LEGGE DI BRAGG (1914) DELLA RIFLESSIONE

Quando i raggi X colpiscono un piano del reticolo cristallino, il fascio diffratto forma un angolo uguale a quello del fascio incidente (come se il piano si comportasse da specchio), fasci diffratti da diversi piani del reticolo avranno quindi un ritardo calcolabile come  $2d \sin \theta$ . Essendo in ritardo tra di loro le radiazioni EM daranno interferenza. Questa è COSTRUTTIVA ( $\rightarrow I_{max}$ ) se la differenza di cammino ottico (ritardo tra i due  $AB+BC$ ) è un multiplo intero della  $\lambda$  della radiazione ( $\Delta \text{cammino ottico} = n\lambda$ )



$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

•  $n \in \mathbb{N}$ : noi vediamo  $n=1$  DIFFRAZIONE DI 1° ORDINE  
• CONOSCENDO  $\lambda$  e  $\theta$  posso risalire a  $d$  (distanza tra 2 piani reticolari) e poi alla struttura del reticolo!!



Ex. Calcola distanza minima tra 2 atomi di Titanio (CUBICO CORPO CENTRATO)  
 con  $l = 3,283 \text{ \AA}$   
 $l = 3,283 \text{ \AA}$  diagonale =  $l \cdot \sqrt{3}$  distanza minima =  $\frac{\text{diagonale}}{2}$   
 $\Rightarrow d = \frac{3,283 \cdot \sqrt{3}}{2} = 2,843 \text{ \AA}$

Calcola distanza minima di 2 atomi di Fe (CUBICO FACCE CENTRATE)  
 con  $l = 3,648 \text{ \AA}$   
 diagonale (quadrato) =  $l \cdot \sqrt{2}$  dist min =  $\frac{\text{diagonale}}{2}$   
 $\Rightarrow d = \frac{3,648 \sqrt{2}}{2} = 2,579 \text{ \AA}$

DENSITA' DI UNA CELLA ELEMENTARE DI UN ELEMENTO (o...) =  $\frac{m}{V}$  (- di "macroscopica")

$$d = \frac{m}{V} = \frac{z \cdot PA}{N_A \cdot l^3}$$

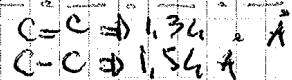
$z = n^{\circ}$  atomi (o unita' formula...) per cella elem

$PA =$  Peso atomico (molecolare, formula...)

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

- Metodo per riconfermare l'esattezza del  $N_A$  (o PER VIA ELETTROCHIMICA)
- Noti  $d, V, PA, N_A$  risalgo a  $z$

### CLASSIFICAZIONE SOLIDI CRISTALLINI



► Covalenti atomi legati da legami COVALENTI DIREZIONALI ( $\Delta E_i \approx 0$ )

$C$  forti (centinaia kJ/mol) DIAMANTE, SILICE ( $SiO_2$ ), SiC (carburo di Si)  
 - ALTA DUREZZA  
 Pag. 127

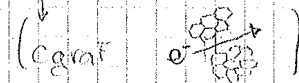
$SiC$  - ALTO PUNTO DI FUSIONE

$SiO_2$  - BASSA VOLATILITA'

- BASSA SOLUBILITA'

CONDUZIONE ELETTRICA NULLA

Se  $sp^3$  → durissimi e no cond.  $e^-$   
 $sp^2$  → sfaldabili e cond lungo i piani



Specie di Polimeri  
 (non distinguibili  
 una molecola)  
 UNICA MACROMOLECOLA

► MOLECOLARI Molecole con legami deboli ( $H$  o  $F$  Van der Waals)

ghiaccio, ghiaccio secco ( $CO_2$ ), zolfo ( $S_8$ ),  $I_2$ , Fullerene ( $C_{60}$ )

- BASSA DUREZZA

- B. PUNTO DI FUSIONE

- ALTA VOLATILITA'

- BASSA CONDUCEBILITA' ELETTRICA

$H_2O$   
 $CO_2$   
 $C_{60}$   
 $I_2$   
 $S_8$

DIAGRAMMI DI STATO DI UN ELEMENTO O UN COMPOSTO IN UN SISTEMA ISOLATO, CHIUSO.  
 Rappresenta in funzione di T e P lo stato di equilibrio di un sistema

FASE: Porzione di materia chimicamente e fisicamente omogenea in ogni suo punto (SOTTO LA CAMPANA DI ANDREWS CI SONO 2 FASI)

⇒ Regola di Gibbs (delle FASI).

"Il grado di varianza (V) di un sistema è uguale al numero dei componenti chimici indipendenti (n) aumentato del numero dei fattori fisici attivi (f) e diminuito delle fasi contemporaneamente presenti (φ)"

$$V = n + f - \phi$$

V: variabili che posso variare senza perturbare il sistema (il n° delle Fasi)

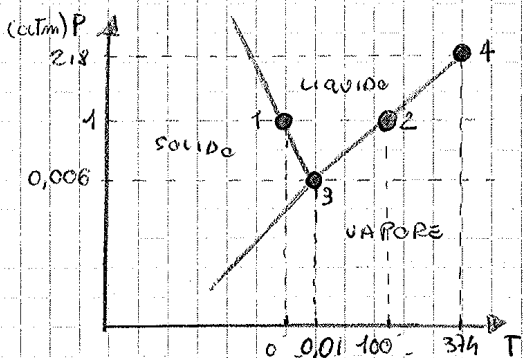
n: minimo numero di INDIVIDUI CHIMICI (elementi o composti)

indicando la percentuale dei quali si può descrivere in modo completo la composizione di tutte le fasi presenti nel sistema.

(= 192  
 51110  
 1.2k)

f: grandezze fisiche la cui variazione influisce sugli equilibri del sistema (SEMPRE T, P se ci sono  $\Delta V \neq 0$ )

Diagramma di stato dell'  $H_2O$



3 è il PUNTO TRIPLO (coesistono le 3 fasi)

0,001 °C e 0,006 atm

4 è il PUNTO CRITICO 374 °C e 218 atm

NB: La curva bifasica dell'  $H_2O$  tra solido e liquido è l'unica con pendenza simile (TUTTE LE ALTRE DEGLI ALTRI COMPOSTI E ELEMENTI, L'HANNO OPPOSTA)

(T > di 374  
 $H_2O_g \neq H_2O_l$   
 x compressione)

Perché  $d(H_2O_l) > d(H_2O_s)$ ,  
 l'um di P favorisce un

aumento di d (diminuit di V) ⇒ Eq. si sposta verso  $H_2O_l$  (a d >)

- Quella pendenza indica la variazione della densità.

► Punti sulle curve (collette monovalenti) (CURVE BIFASICHE)

hanno  $V = n + f - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$

Conoscendo P ottengo T e viceversa

► Punti non sulle curve hanno (CAPPI MONOFASICI)

$V = n + f - \phi = 1 + 2 - 1 = 2$

Possibili ∞ coppie P-T

► PUNTO TRIPLO

ha  $V = 0 \Rightarrow 3$  fasi coesistono per una e una sola coppia P-T

# TERMODINAMICA CHIMICA:

- Funzione di Stato: Variabile il cui valore dipende solo dallo **STATO INIZIALE** e dallo **STATO FINALE** (e non intermedi).  
(se = " " e " "  $\Rightarrow$  = f(stato anche se  $\neq$  "cammino")  
es:  $P, V, T, E, H, S, G$
- Energia Interna  $E$  (in J): Energia COMPRESSIVA, TOTALE del sistema in funzione del suo stato fisico.  
Esprimibile come VARIAZIONE ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) tra stato finale e iniziale.  $\Delta E$  è la variazione dell' $E_{tot}$  del sistema in seguito a una trasformazione chimica o fisica.  
 $\Delta E > 0$  se SISTEMA RICEVE LAVORO -  $\Delta E < 0$  se SISTEMA COMPIE LAVORO
- Entalpia di Reazione  $H$  (in J): CALORE ceduto (-) o assorbito (+) a  $P$  e  $T$  costanti (condizioni spesso verificate in chimica) dal sistema durante una trasformazione chimica o fisica, espresso come variazione  $\Delta H = H_2 - H_1$
- Entropia  $S$  ( $J/Kmol$ ): misura il GRADO DI DISORDINE di un sistema, esprimibile come variazione  $\Delta S = S_2 - S_1$  da solido a liquido; reaz con AUMENTO di  $n$  gassose  $\Rightarrow \Delta S > 0$   
( $F_2(g) \rightarrow 2F(g)$  o  $2NH_3(g) \rightarrow 3H_2(g) + N_2(g)$ )  $\Delta S_{UNIVERSO} > 0$
- Energia libera di Gibbs  $G$  ( $J/mol$ ) quantità di Energia del sistema disponibile per compiere un lavoro UTILE (a  $P$  e  $T = cost$ ). Indica la possibilità o meno del sistema di compiere una trasformazione SPONTANEA
- Lavoro Utile:  $L = L_{mecc} + PAV$ ?  $PAV = L_{accidentale}$  (legato su gas)

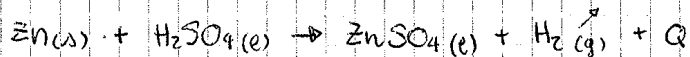
1° principio della Termodinamica: "l'energia non può essere né creata né distrutta, ma solamente trasformata da una forma all'altra"  $\Rightarrow$  Per il sistema considerato

$$\Delta E = \underbrace{Q}_{\text{calore}} + \underbrace{W}_{\text{lavoro}} \quad (\text{se } P = \text{cost} \Rightarrow Q = H)$$

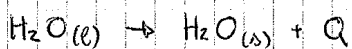
$$\Delta H_{\text{se } P = \text{cost}} = -PAV \text{ (sistema egoistico)}$$



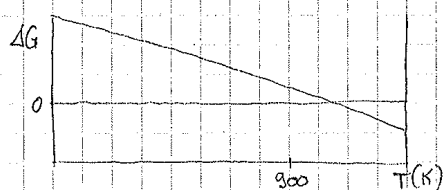
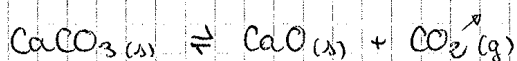
• qualche reazione ed i suoi "calori" TD:



- $\Delta H < 0$  (c'è sviluppo di calore (+Q))
- $\Delta S > 0$  (si sviluppa un gas)
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

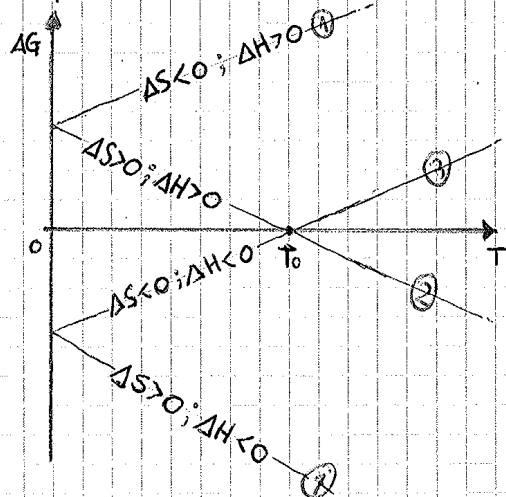


- $\Delta H < 0$
- $\Delta S < 0$
- $\Delta G < 0$  a basse T (0°C)



- ad alte T (degradazione carbonati)
- $\Delta H > 0$
- $\Delta S > 0$
- $\Delta G < 0$  a alte T

• Spontaneità di una reazione in base a  $\Delta G$  (e quindi  $\Delta H, T, \Delta S$ ):



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

↑ NON SPONTANEA

↓ SPONTANEA

- ① MAI SPONTANEA ( $\Delta G$  sempre  $> 0$ )
- ② SPONTANEA AD ALTE T (dove prevale il termine  $-T\Delta S$ )
- ③ SPONTANEA A BASSE T
- ④ SEMPRE SPONTANEA ( $\Delta G < 0$ )

Reazioni ENDOTERMICHE assorbimento di Q

$$\Delta H > 0 \quad (p = \text{cost})$$

$$\Delta E > 0 \quad (V = \text{cost})$$

Reazioni ESOTERMICHE sviluppo di Q

$$\Delta H < 0 \quad (p = \text{cost})$$

$$\Delta E < 0 \quad (V = \text{cost})$$

Se  $A \rightarrow B$  è esotermica  $\Rightarrow B \rightarrow A$  è endotermica

Molte trasformazioni spontanee sono ESOTERMICHE (combustione idrocarburi)

Ma non tutte le ESOTERMICHE sono SPONTANEE ( $\text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H < 0$   
Ma spontanea solo  $T < 0^\circ\text{C}$ )

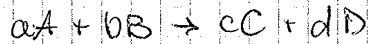
E non tutte le SPONTANEE sono ESOTERMICHE ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \quad \Delta H > 0$ )

- L'EFFETTO TERMICO di una reaz. dipende da:
- ① STATO FISICO reag e prod.
  - ② TEMPERATURA di reazione
  - ③ CONDIZIONI DI REAZIONE ( $p$  o  $V$  cost)

# LEGGE DI HESS

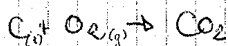
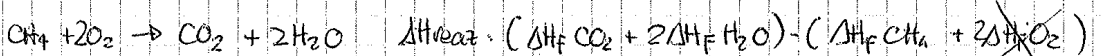
"Il  $\Delta H$  di una reazione è pari alla somma dei  $\Delta H$  delle reazioni parziali in cui essa può essere decomposta" (perché è una f di stato)

POSTULATO APPLICATIVO: "Il  $\Delta H$  di qualunque reazione è uguale alla somma delle ENTHALPIE DI FORMAZIONE dei prodotti meno la somma di quelle dei reagenti"



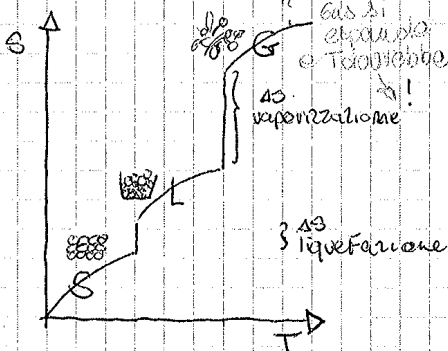
$$\Delta H_{\text{reaz}} = (c\Delta H_f C + d\Delta H_f D) - (a\Delta H_f A + b\Delta H_f B)$$

$\Delta H_f$  di elementi è = 0



$$\Delta H_{\text{reaz}} = (\Delta H_f \text{CO}_2) - (\Delta H_f \text{C} + \Delta H_f \text{O}_2) = \Delta H_f \text{CO}_2$$

• ESPANSIONE DI UN GAS porta (nontamente) a un abbassamento della T ( $\Delta S > 0$   $S = Q/T$ ) ed è un fenomeno spontaneo ( $\Delta S > 0$ , aumenta il disordine)  
 Se TERMOSTATATO e  $T = \text{cost} \Rightarrow \Delta H = 0$



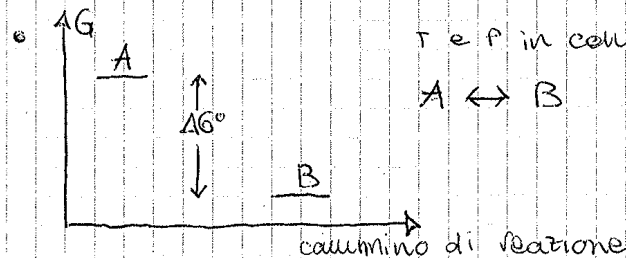
$$\Delta S_{\text{vaporiz}} = S_{\text{H}_2\text{O g}}^{\circ} - S_{\text{H}_2\text{O l}}^{\circ}$$

$$\Delta S_{\text{liquefaz}} = S_{\text{H}_2\text{O l}}^{\circ} - S_{\text{H}_2\text{O g}}^{\circ}$$

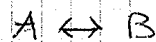
• Parametri spontaneità di una reazione:

CINETICO Se è troppo lenta non avviene (ma posso x es usare un catalizzatore)

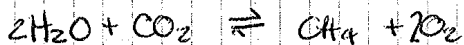
TERMODINAMICO  $\Delta G$  deve essere  $< 0$  (se non avviene  $\Rightarrow$  reazione mai spontanea)



T e P in condizioni standard



• Come capisco in che verso si sviluppa una reazione?  $\rightarrow \Delta G < 0$



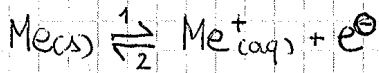
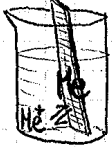
$$\Delta G^{\circ} = (2\Delta G_f^{\circ} \text{H}_2\text{O} + \Delta G_f^{\circ} \text{CO}_2) - (\Delta G_f^{\circ} \text{CH}_4 + 0) = -198 \text{ kcal}$$



# ELETTROCHIMICA

Se redox avvengono con migrazione di  $e^-$  ed è per questo che sono alla base dell'elettrochimica.

Sfruttando questo genere di reazioni possiamo trasformare l'E. chimica in E. elettrica e viceversa (facendo avvenire reazioni altrimenti vietate, vedi Elettrolisi).



① LAMINA SI CONSUMA E SI CARICA NEGATIVAMENTE ( $e^-$  in eccesso), SOLUZIONE SI CARICA POSITIVAMENTE (ioni  $\oplus$  in eccesso).

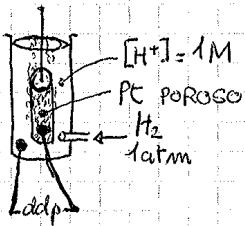
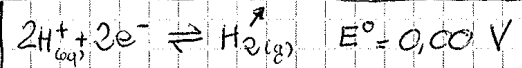
② LAMINA SI ISPESISCE E SI CARICA POSITIVAMENTE ( $e^-$  in difetto), SOLUZIONE SI CARICA NEGATIVAMENTE.

Si instaura tra la LAMINA METALLICA e la SOLUZIONE una differenza di potenziale (V) e questa NON è determinabile direttamente come valore assoluto ma viene calcolata come valore RELATIVO rispetto ad un elettrodo di riferimento a potenziale nullo per convenzione:

NO VAL ASSOLTI.  
PERCHÉ RIDUCENTE SI OSSIDA IN PRESENZA DI UN OPPORTUNO OSSIDANTE CHE SI RIDUCE

## L'ELETTRODO NORMALE o STANDARD a IDROGENO

Reazione:



Metallo inerte (Pt) e poroso

( $\Rightarrow$  Area maggiore  $\Rightarrow$  + siti attivi) saturato da  $H_2$  gassoso e messo a contatto con la forma ionica del gas ( $H^+$  in soluzione)

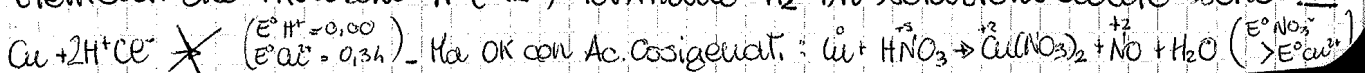
Sul platino si instaura un equilibrio

Accoppiando un elettrodo standard con un elettrodo metallico (con un voltmetro ed un ponte salino (memb. semiperim.) che garantisce il contatto tra le due soluzioni) si ottengono i POTENZIALI STANDARD (se  $T=25^{\circ}C$ )  $E^{\circ}$  che si riferiscono a ELEMENTI NEL LORO STATO STANDARD (sol, liq puro, aq 1M, gas 1atm) A  $25^{\circ}$  RISPETTO A UNA SOLUZIONE 1M DEI LORO IONI (misurati in volt)

$\Rightarrow$  È nata la SERIE ELETTROCHIMICA DEGLI ELEMENTI in ordine di  $E^{\circ}$  crescente. Questa rappresenta le semireazioni di riduzione dei metalli ( $Me^{+} + e^- \rightleftharpoons Me$ ), PIÙ ALTO È L'  $E^{\circ}$  PIÙ È STABILE LA FORMA RIDOTTA

(NB: Formula Rid dei Met: STATO FONDO; Formula Rid Non Met: FORMA ANIONICA)

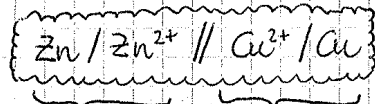
- +  $E^{\circ}$  è alta più il metallo è NOBILE (inerte, stabile nel suo stato fondo)
- Al crescere di  $E^{\circ}$  cresce l'ELETTRONEGATIVITÀ (forma ridotta ha +  $e^-$ )
- CARATTERE METALLICO (cedere  $e^-$ , Bassa E Ionizzazione)  $\Rightarrow$  BASSA  $E^{\circ}$ .
- Elementi che PRECEDONO  $H^+$  ( $< E^{\circ}$ ) formano  $H_2$  in soluzioni acide seno No



# ● PILA ELETTROCHIMICA

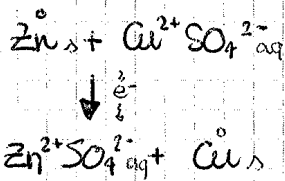
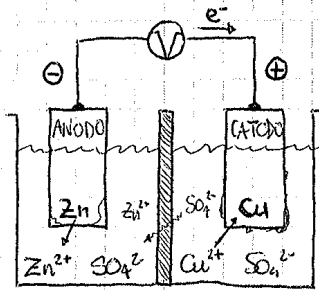
Systema in cui accoppio in maniera opposta 2 semireazioni che danno origine a una Redox (Elettrochimica → Elettrica).

## - PILA DANIELL (1820)



ANODO (a.s.)    CATODO (a.d.)  
 $E^\circ <$      $E^\circ >$   
 Reaz. OSSIDAZ.    Reaz. RIDUZIONE

(forme ossidate e ridotte del ponte salino)



- ANODO:  $\text{Zn}^0 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$      $E^\circ = -0,76 \text{ V}$   
 Lo Zn solido passa in soluzione come  $\text{Zn}^{2+}$  e la lamina si assottiglia e si carica negativamente (OSSIDAZIONE → ACCUMULO DI  $\text{e}^-$ )
- SETTO POROSO e PONTE SALINO: Garantisce il contatto tra le due soluzioni e fa migrare gli ioni negativi per mantenere l'elettroneutralità.  
 ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{aq}$ ) → ⊕ (scompenso  $\text{SO}_4^{2-}$ ) /  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow$  surplus di  $\text{SO}_4^{2-}$ )
- CATODO:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$      $E^\circ = +0,34 \text{ V}$   
 Il  $\text{Cu}^{2+}$  in soluzione si deposita sulla lamina come  $\text{Cu}$  metallico (lamina ingrossa)  
 (la sol di  $\text{Cu}^{2+}$  si diluisce con un accumulo di  $\text{SO}_4^{2-}$ )

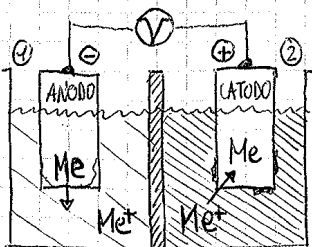
FORZA ELETTROMOTRICE (f.e.m.) di una pila = ΔV elettrodi = ΔE  $\left( \begin{array}{l} E^\circ_{\text{Catodo}} - E^\circ_{\text{Anodo}} \\ E^\circ_{\text{Catodo}} - E^\circ_{\text{Nobile}} \\ \Rightarrow L > 0 \end{array} \right)$

In una pila Daniell quando  $[\text{Cu}^{2+}]$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$  ( $\frac{1 \text{ gione}}{\text{L}}$ ) e  $25^\circ \text{C}$  (in condizioni STANDARD)

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}} = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

## - PILA A CONCENTRAZIONE

Stesso metallo ( $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{e}^-$ ) ma a diverse conc. nelle semicelle.



$$[\text{Me}^+]_2 > [\text{Me}^+]_1$$

$$E_1 = E^\circ + (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_1$$

$$E_2 = E^\circ + (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_2$$

$$E_1 < E_2$$

$$\text{f.e.m.} = E_2 - E_1$$

$$= (0,059/n) \log \frac{[\text{Me}^+]_2}{[\text{Me}^+]_1}$$

(Pila scarica quando  $[\text{Me}^+]_1 = [\text{Me}^+]_2 \Rightarrow \text{f.e.m.} = (0,059/n) \cdot 0$   
 $[\text{Me}^+]_1 / [\text{Me}^+]_2 = 1 \quad \log 1 = 0$ )

- Sol 1 cerca di concentrarsi:  $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}^-$  e la lamina si consuma CARICANDOSI NEGATIVAMENTE
- Sol 2 cerca di diluirsi:  $\text{Me}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Me}_{(s)}$ ; la lamina si inspessisce caricandosi positivamente

# LEGGE DI FARADAY (1832)

① La quantità di sostanza scaricata agli elettrodi è proporzionale alla quantità di ELETTRICITÀ che ha attraversato la cella elettrolitica

② A parità di quantità di elettricità che ha attraversato la cella, si scaricano agli elettrodi quantità di sostanza proporzionali ai rispettivi PESI EQUIVALENTI

+ alto o  
+ basso

PE Met allo stato standard:  $PM / n^{\circ}$  ossidazione

(se + stati di ox  $\Rightarrow$  si guarda il sale che si formerebbe o semireazione)

PE Acido:  $PM / n^{\circ}$  H acidi

PE Base:  $PM / n^{\circ}$  OH<sup>-</sup>

PE Sale:  $PM / n^{\circ}$  e scambiati (PE  $KMnO_4 = PM / 5$  (Mn +7  $\rightarrow$  +2))

$\Rightarrow$  AL PASSAGGIO DI 96487 Coulomb (96500 nei calcoli) = 1 Faraday | Carica di 1 mol di e<sup>-</sup>  
SI SCARICA A CIASCUN ELETTRODO 1g equivalente di sostanza

deteccezione Na per via elettrolitica



1F  $\Rightarrow$  scarica 1g eq = 1g mole di Me

$\Rightarrow 1N_A$  di atomi di  $Me^{+n} + 1N_A$  di e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  Me

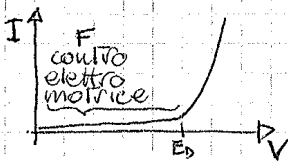
Carica UNITARIA e<sup>-</sup> =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C

$96487 C = 1,602 \cdot 10^{-19} C \cdot N_A$

$N_A = \frac{96487 C}{1,602 \cdot 10^{-19} C} = 6,02 \cdot 10^{23}$

• Tensione di Decomposizione  $E_D$  definita come  $E_{ANIONE} - E_{CATIONE}^{+}$  (inverso pila)   
 con non plattodi

ANDAMENTO INT. DI CORRENTE IN FUNZIONE DI V APPLICATA



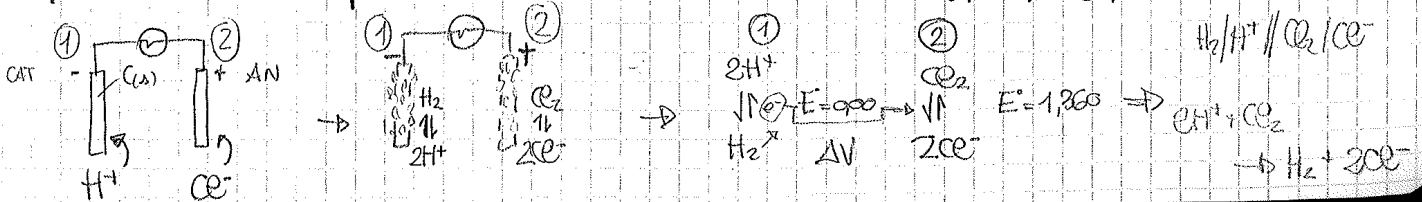
•  $\Delta V < E_D$  ELETROLISI AVVIENE IN MODO Non APPREZZABILE Per un EFFETTO PILA che genera una f.e.m. contraria alla ddp imposta dall' esterno rallentando il passaggio di corrente.

•  $\Delta V > E_D$  ELETROLISI AVVIENE con NOTEVOLE PASSAGGIO di CORRENTE e sensibile sviluppo di H<sub>2</sub> al catodo e Cl<sub>2</sub> all'anodo (elettrolisi HCl aq)

• l'effetto Pila: Iniziale formazione di poco H<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> ( $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$  e  $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$ ) che si depositano (adsorbi.) sugli elettrodi INERTI

(CATODO elettrodo di idrogeno e ANODO elettrodo di Cl (elettrodi a gas))

$\Rightarrow$  formazione pila nella cella di elettrolisi H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> // Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>





• POTENZIALI EFFETTIVI RedOX

La legge di Nernst espressa anche  $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$

$\Rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]}$  ( $n = e^-$  in gioco nella semireazione di Rid)

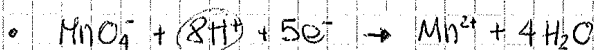
- funziona con gli elettrodi  $Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$  ( $Me \rightarrow Red$ ,  $Me^+ \rightarrow Ox$ )
- • Applicata a COPPIE REDOX (2 cationi stesso Metallo a  $\neq$  stati di Ox), permette di calcolare il loro POTENZIALE EFFETTIVO DI OSSIDORIDUZIONE.
- funziona con gli elettrodi a gas ( $ce_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2ce^-$ )

$(E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{1}{[ce^-]^2} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log_{10} [ce^-]^2)$

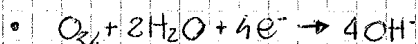
esempi applicazioni con Coppie RedOX



$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Redox} \text{ COPPIA } Fe^{3+}/Fe^{2+} = E^{\circ} + (0,059/1) \log_{10} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+]}}$

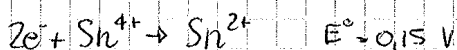
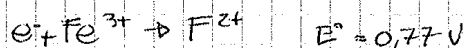
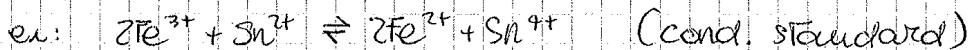


$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{\circ} + (0,059/5) \log_{10} \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

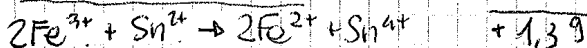
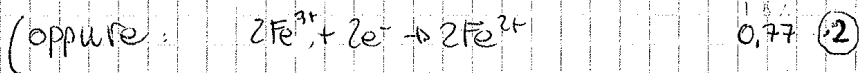


$E_{O_2/OH^-} = E^{\circ} + (0,059/4) \log_{10} \frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}$

• Si può definire il verso SPONTANEO di una RedOX



$E_{Fe^{2+}} > E_{Sn^{2+}} \Rightarrow Fe$  si rid e  $Sn$  si Ox: Da sinistra verso destra



poiché  $E_{tot} > 0 \Rightarrow$  spontanea di sin verso destra.)

FORMULARIO CHIMICA

$E = h\nu$  ( $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$  Js) (un quanto)  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ( $c = 300.000$  Km/s)  
 $\lambda = h/mv$  (onda EM associata a corpo in movimento (con q))  
 $l = n\lambda/2$  (nel moto elettronico  $l = 2n\pi$ )  $\Delta x \Delta v = \frac{h}{4\pi m}$  HEISENBERG

**Gas**  
 $PV = nRT$  (=K se T è costante) ( $R = 0,0821 \frac{l \cdot atm}{K \cdot mol} = 8,31 \frac{J}{K \cdot mol}$ )  
 $\frac{P}{\rho} \rightarrow$  A ricavo PM e densità  
 • se CN (1 atm, 0°C)  $\rightarrow$  Una mole gassata occupa 22,4 l  
 $P_A = P_{tot} \cdot X_A$  ( $\bar{PM} = PM_1 \cdot X_1 + PM_2 \cdot X_2 + \dots + PM_n \cdot X_n$ )

$(P + a \frac{n^2}{V^2})(V - bn) = nRT$  } per gas reali  
 $PV = \frac{1}{2} nm \bar{v}^2 \rightarrow \overline{E_{cin}} = \frac{1}{2} nm \bar{v}^2 \rightarrow PV = \frac{2}{3} \overline{E_{cin}} \rightarrow \overline{E_{cin}} = \frac{3}{2} RT$  ( $n=1$ )



**Chimica**  
 Velocità di Reazione  $v = k[A]^a[B]^b$  ( $k$  e  $f(T)$ )  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$   
 $k_c = \frac{E_c I E D^{2.5}}{[A]^a [B]^b}$  (a eq. dinamico ( $v_1 = v_2$ ) e  $T = K^*$ )  $k_c = \frac{k_1}{k_2} f(T)$  ( $k_p$  con PA anzi che [A])

$k_c = k_p (RT)^{-\Delta n_{gas}}$  (se  $\Delta n = 0$   $k_c = k_p$  adimensionate: non serve v)  
 (  $k_c > 0 \Rightarrow \rightleftharpoons k_c < 0 \Rightarrow \rightleftharpoons$  )

**Log**  
 Clausius-Clapeyron:  $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  ( $P$ : tensione di vapore,  $R$  in J)  
 $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i n}{N + i n}$  ( $P_0 = P$  " solv. pura")  
 $\Delta T_c = k_c m_i$   
 $\Delta T_e = k_e m_i$  ( $m$ : molalità)  
 $\pi V = i n R T$   
 $i = [1 + \alpha(z-1)]$   
 •  $i$ : effetto particelle in solvz ( $N \cdot n + z\alpha n$ )  
 •  $\alpha$ : grado ionizzaz elettrolita (molecole ionizzate) // TOTALI  
 •  $z$ : con prodotti dalla ionizz.  
 $k_1 = \frac{M \alpha^2}{1 - \alpha} = K$

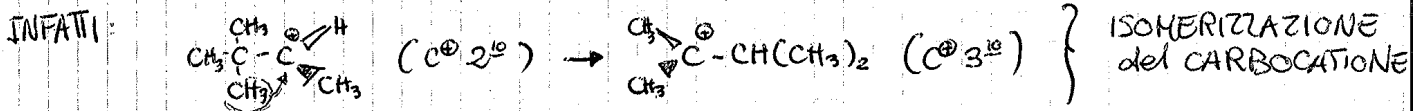
**Solidi**  
 Moseley:  $\nu = A^2(z-b)^2$  (A caratteristica della rad II b cost di schermo degli e-)  
 $n\lambda = 2d \sin(\theta)$  (legge di Bragg) (per interf. costruttiva il ritardo) (tra i piani dove essere  $n\lambda$  ( $ne\lambda$ ))  
 (Sistemi cristallini cubici)

**Termo Dinamica**  
 1°, 2°, 3° Principio TD  $\Delta E = \Delta H - \Delta nRT = Q + L$  egonstico  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$   $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$   
 $\frac{\Delta H_c - \Delta H_r}{\Delta T} = C_{prod} - C_{reag}$  ( $C$  = Capacità Termica =  $m(c_p)$  • Calori Specifici)  
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$   $\Delta H_{reaz} = (c\Delta H_c + d\Delta H_d) - (a\Delta H_a + b\Delta H_b)$  ( $\Delta H_{formazione} = 0$  elementi)  
 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$  ( $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ )  
 $\Delta G = RT \ln(Q/K_c)$  ( $K_c = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ )  $\Delta G = 0$  siamo all'eq ( $\Delta G = 0$ )

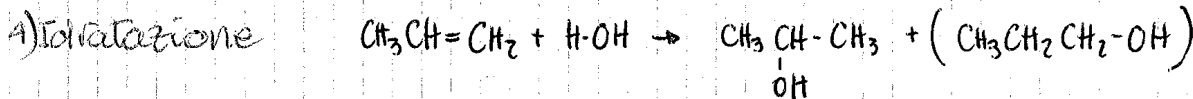
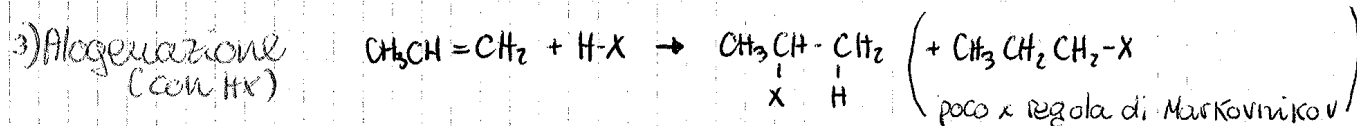
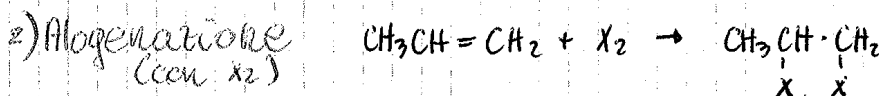
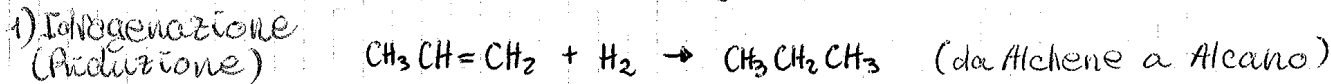
**Elettrolisi**  
 Rid CATIONICA o Ox ANODICA (con HCl si guarda  $H^+ \rightarrow H_2$ )  
 $E = E^\circ \pm 0,059/n \cdot \log_{10} [ione^{+}] = E^\circ + 0,059/n \cdot \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]}$  ( $Q = I \cdot t$ )  
 (FARADAY) (piometro) ( $(C) = (A) \cdot (s)$ )  
 $96500 C = 1 F$

▶ ALCHENI c ibrido  $sp^2$  nelle insaturazioni ( $-C=C-$  ( $\sigma + \pi$ )  $\approx 641$  kJ/mol)  
 SPESSO ISOMERIA DI POSIZIONE (spazio insaturazioni) & GEOMETRICA (cis/trans)  
 detti anche olefine ( $C_n H_{2n}$ , ISOMERI DEI CICCOALCANI)

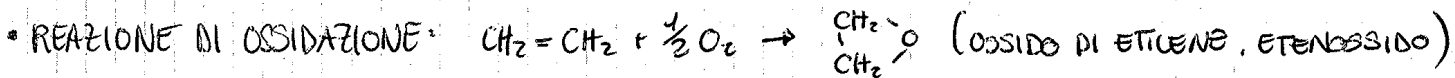
NB Stabilità CRESCENTE carbocationi ( $C^+$ ):  $CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < CH_3CH^+CH_3 < CH_3-C^+(CH_3)_2$   
 (la carica è meglio distribuita su più atomi)



• REAZIONE DI ADDIZIONE (al doppio legame  $-C=C-$ , molto reattivo)



Regola di Markovnikov: Attacco dell' H prevalentemente sul C con + H.



(+  $KMnO_4$  (freddo)  $\rightarrow$  dioli / +  $KMnO_4$  (caldo),  $O_3 + H_2O_2 \rightarrow$  chetoni e/o Reatt)

(I prodotti "preferiti" sono quelli ottenuti dall'addizione al C di ordine superiore ( $3^\circ > 2^\circ \dots$ )  $\Rightarrow$  forma intermedio + stabile)

▶ ALCHINI c ibrido  $sp$  nelle insaturazioni (meno reattive rispetto  $-C=C-$ )

• REAZIONE DI DOPPIA ADDIZIONE AL TRIPLO LEGAME

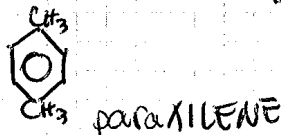
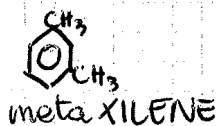
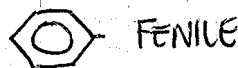
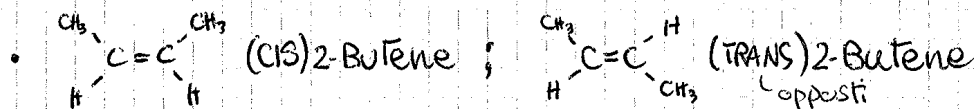
ci si può fermare alla prima, anche perché (PER INGOMBRO STERICO, la 2ª addizione è più difficile!

Mecanismo analogo agli alcheni

Per Alcheni: (cis)  $CH_2=CH_2$  - etene ;  $CH_2=CHCH_3$  - propene

$CH_2=CH-$  VINILE

$CH_2=CHCH_2-$  ALLILE





► NITRAZIONE BENZENE

► SOLFORAZIONE II (ac Benzene solfonico)

► AC GRASSI (5)

► Petrolio

► Toluene-Xilene  
Anilina

► Ossalico  
Ftalico  
Tereftalico

Adipico  
Adipico

► Cloro di Metilene

Reaz: Alkali (2)  
Alcheli-Im (1)  
Alcoli (3)  
Aldeli (2)  
Ac Carb (2)  
Esteri (2) oli grass  
Ammine (1)  
Ammoli (2)  
Aromatici (1)

► CRACKING CATALITICO (silico Alluminati Na, K)

C<sub>10-18</sub> (chetoni) → Benzine RIFORMATE (alto n° ottano)

Si formano CO (r x ottano)  
NO ARIA (creo combustione!!)  
AUT T (400 °C) e P (> 10 atm)

Se basso c° combustione troppo presto  
(lineare brucia prima)

► REFORMING CATALITICO (Pt disperso in Allumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Endotermico → Aut T (anche P) } condizioni analoghe a cracking

Si formano CO

Benzine di topping (6-9) → AROMATICI, ALCHENI CICLICI o RIFORMATI (alto n° ottano)

► POLIMERI

• Cosa sono

• ONO & CO POLIMERI

+ CRISTALLINITA

① POLIADDIZIONE (+ diffuso)

→ Generalmente TERMOPLASTICI  
→ Serve -C=C-  
→ Polimero = composizione % del monom

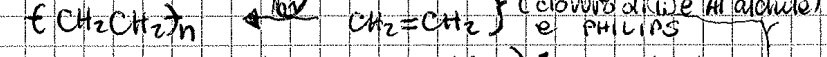
PEC? solo in P&M

• TERMOPLASTICI e TERMOINDURENTI (leg trasversali tra catene)

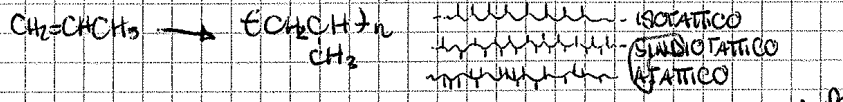
• GRADO DI POLIMERIZZAZIONE (da 100 a migliaia)

• CRISTALLINITA' caratteri alto e basso grado.  
• T fraus vetroso

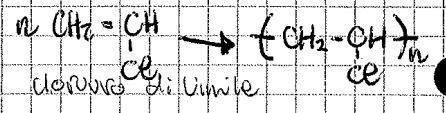
► POLIETILENE (termo plastico)



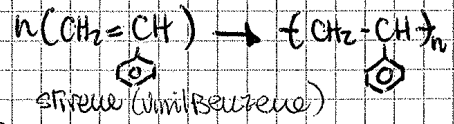
► POLIPROPILENE (termo plastico)



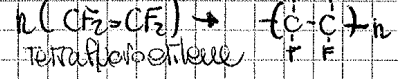
► PVC Polivinilcloruro (termo plast.)



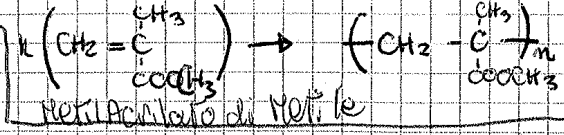
► POLISTIRENE (t. plast. amorfo)



► POLI(TETRA)FLUOROETILENE (Teflon) T. plastico (320 °C)



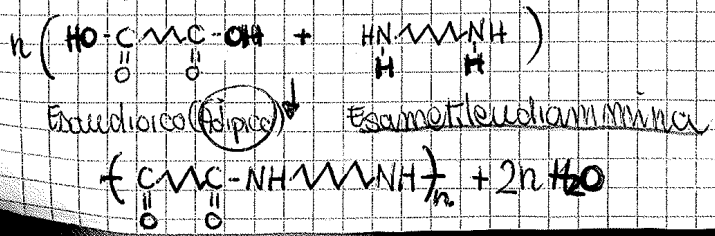
► POLIMETACRILATO DI METILE (Plexiglas) Termo plastico



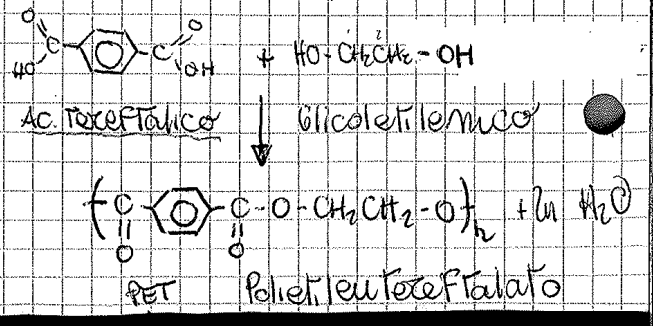
② POLICONDENZAZIONE (P&M)

→ 2 o + gr. Funz (HO-miact / HO-miact o HO-miact)  
→ ELIMINAZ MOLECOLE LEGGERE (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCl)  
→ TERMOPLASTICI e TERMOINDURENTI

► POLIAMMIDI (Nilon) Termo plastici (tipo Proteine)

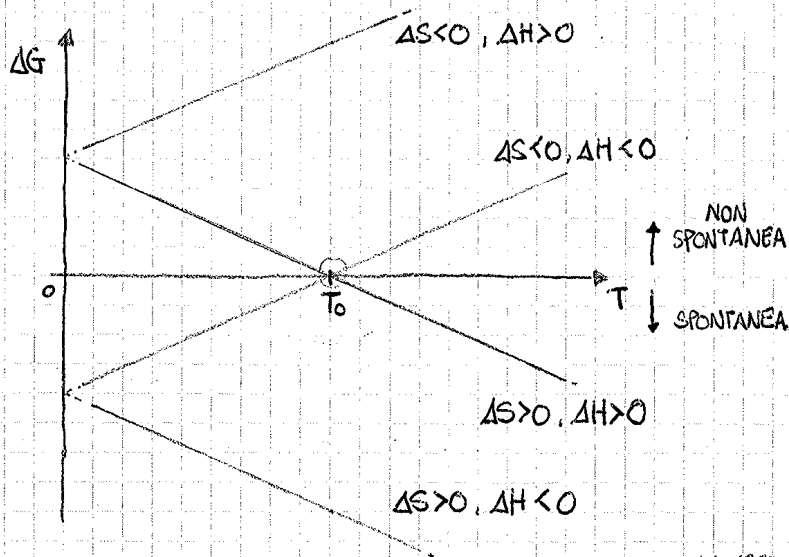


► POLIESTERI (Termoplastici e T. indurenti)



► DESCRIVERE IN QUALI CASI UNA REAZ È SICURAMENTE SPONTANEA A TUTTE LE T, NON SPONT A TT LE T & PUÒ ESSERE SPONTANEA A DETERMINATE T. ] DOK

- $\Delta H < 0$  esotermica  
 $\Delta S > 0$   
 → sempre spontanea ( $\Delta G < 0$ )
- $\Delta H > 0$  endotermica  
 $\Delta S < 0$   
 → mai spontanea ( $\Delta G > 0$ )
- $\Delta H > 0$  endotermica  
 $\Delta S > 0$   
 → Tabb grande da:  $|T\Delta S| > |\Delta H|$   
 ⇒  $\Delta G < 0$  SPONTANEA
- $\Delta H < 0$  esotermica  
 $\Delta S < 0$   
 → Tabb bassa da  $|T\Delta S| < |\Delta H|$   
 ⇒  $\Delta G < 0$  SPONTANEA



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

- $\Delta S$  PICCOLO ⇒  $T\Delta S$  TRASCURABILE ⇒  $\Delta G \approx \Delta H$   
 IN TEORIA  $\Delta H$  DIVENTA TUTTA LU (= a T bassissime)
- $\Delta H \approx 0$  ⇒  $\Delta G = -T\Delta S$  → INFLUISCE SOLO  $\Delta S$  SPONTANEA SOLO CON AUK DI ENTROPIA

►  $\Delta G^\circ$  IN UNA REAZIONE

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

$\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  ricavate da tabelle (K a T=K)

$$\Delta H^\circ = \sum H^\circ_{PROD} - \sum H^\circ_{REAG}$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{PROD} - \sum S^\circ_{REAG}$$

NB: FORZANDO  $\Delta G^\circ = 0$  (EQUILIBRIO) SE ESTRAFOLO LA T È  $T_0$  (DV SI INVERTE LA SPONTANEAITÀ)  
 $\frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{(\text{J/mol})}{(\text{J/K})} = \text{K}$

NB:  $G^\circ$  ELEMENTI STATI STANDARD AD ATTIVITÀ UNITARIA ( $a = P \text{ o } C$ ; IDEALE;  $f = 1$ ) = 0

⇒  $\Delta G^\circ$  X SINTESI SOST. A PARTIRE DA ELEMENTI ALLO ST. STANDARD =  $G^\circ_{SOST.}$

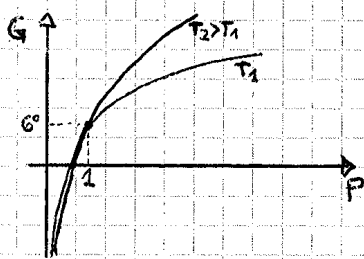
Quindi  $\Delta G^\circ = \sum G^\circ_{PROD} - \sum G^\circ_{REAG}$  ( $G^\circ_{H^+(aq)} = 0$  x CONV. →  $G^\circ$  degli IONI)

► VARIAZIONE  $\Delta G$  IN FUNZIONE DI P (IN SISTEMI MATERIALI)

$$dG = -dLu + UdP - SdT \quad (\text{LAV MECCANICO (UdP)} \rightarrow Lu=0); \quad dG = UdP - SdT \quad \left( \begin{matrix} T=K \rightarrow dT=0 \\ n=1 \end{matrix} \right)$$

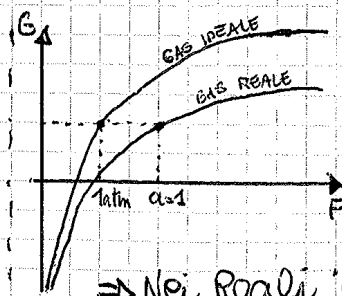
$$dG = UdP \quad \left( v = \frac{RT}{P} \right); \quad dG = \frac{RT}{P} dP; \quad \int_1^2 dG = RT \int_1^2 \frac{dP}{P};$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad \left( \text{ST. STANDARD} \rightarrow \begin{matrix} G_1 = G^\circ \\ P_1 = 1 \text{ atm} \end{matrix} \right); \quad G = G^\circ + RT \ln P \quad \left( \begin{matrix} \text{IDEALI} \\ \text{REALI} \end{matrix} \right)$$



A qualsiasi Temp. la curva passerà per il punto (1;  $G^\circ$ )

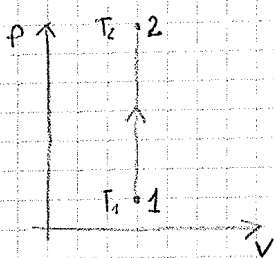
⇒ a 1atm G non è f(T) (n)



All'aumentare di T il comp. dei reali si discosta dagli ideali (F. di ATRAZIONE)

⇒ Nei Reali a al posto di P (PARZ) a = 1 nel punto  $G^\circ$  ( $a = f \cdot P$ )

### TRASFORMAZIONE ISOCORA ( $V = K$ )



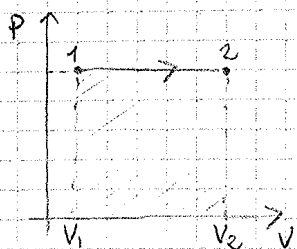
$$L = 0$$

$$\Delta U = Q_V = n C_V \Delta T$$

EX:  $n = 1 \text{ mole}$   $C_V = \frac{3}{2} R$   
 $T_1 = 273 \text{ K}$   $T_2 = 373 \text{ K}$   $\Delta T = 100 \text{ K}$

$$\Delta U = Q_V = 1 \text{ mole} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 100 \text{ K} = 1246 \text{ J}$$

### TRASFORMAZIONE ISOBARA ( $P = K$ )



$$L = P \Delta V = n R \Delta T$$

$$\Delta H = n C_P \Delta T = Q_P$$

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

$$C_P = C_V + R$$

$$L = \Delta H(Q_P) - \Delta U$$

EX (GAS BIATOMICO  $\text{N}_2$ )

$n = 1 \text{ mole}$   
 $T_1 = 0^\circ \text{C}$   $T_2 = 100^\circ \text{C}$   
 $V_1 = 22,414 \text{ l}$   $P = 1 \text{ atm}$   
 $? = V_2 / L / \Delta H / \Delta U / Q$

$$L = P \Delta V \left( \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 22,414 \text{ l} \cdot \frac{373}{273} = 30,6 \text{ l} \right)$$

$$L = 1 \text{ atm} \cdot (30,6 \text{ l} - 22,414 \text{ l}) = 8,2 \text{ l} \cdot \text{atm} = 830,8 \text{ J}$$

$$L = n R \Delta T = 1 \text{ mole} \cdot 8,309 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 100 \text{ K} = 830,9 \text{ J}$$

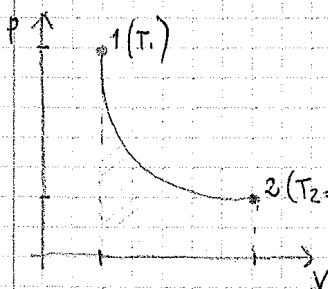
$$C_V = \frac{5}{2} R \rightarrow C_P = 5 + \frac{2}{2} R = \frac{7}{2} R$$

$$Q_P = \Delta H = 1 \text{ mole} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 100 \text{ K} = 2908 \text{ J} ?$$

$$\Delta U = 1 \text{ mole} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 100 \text{ K} = 2077 \text{ J}$$

$\Delta = 831 \text{ J} = L$

### TRASFORMAZIONE ISOTERMA ( $T = K \rightarrow \Delta T = 0$ )



$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$Q = L$$

$$L = Q = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$= n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

EX:  
 $n = 1 \text{ mole}$   
 $T = K$   
 $L = 5000 \text{ J}$   
 $P_1 = 1 \text{ atm}$   $P_2 = 0,5 \text{ atm}$   
 $T = ?$   $V_1 = ?$

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta H, \Delta U = 0 \quad Q = L = n R T \ln \frac{P_1}{P_2} \rightarrow T = \frac{L}{n R \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

$$T = \frac{5000 \text{ J}}{1 \text{ mole} \cdot 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot 0,693} = 868 \text{ K} = 595^\circ \text{C}$$

( $\ln \frac{P_1}{P_2} = \ln 2 = 0,693$ )

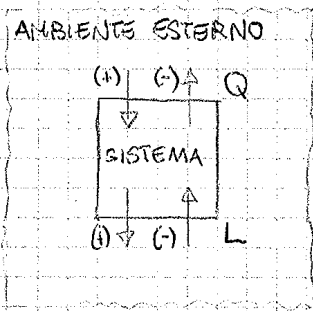
TERMODINAMICA studia l'energia. Che si manifesta solo negli scambi di energia.

-GRANDEZZE INTENSIVE: Che non dipendono dalla quantità (densità, temperatura...)

-GRANDEZZE ESTENSIVE: Che dipendono dalla quantità. Un sistema isolato quando non scambia energia a netta (calore) <sup>o materia</sup> con l'ambiente.

La materia ha energia interna (U) che è impossibile calcolare, noi possiamo solo calcolare i  $\Delta U$

SISTEMA e CONVENZIONE DEI SEGNI (P.132)



funzione di stato:  $\Delta U = Q - L$

$P(\text{atm})$   $\uparrow$   $1: (P_1, V_1, T_1)$  con  $U_1$

$\Delta U > 0$  espansione

$\Delta U < 0$  compressione

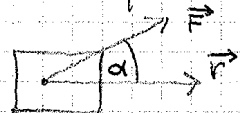
$2: (P_2, V_2, T_2)$  con  $U_2$

$V(\text{e})$

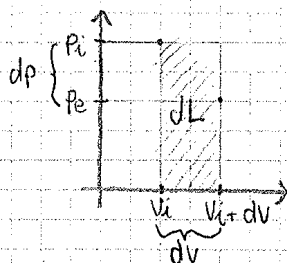
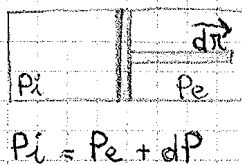
IL LAVORO ossia l'energia che viene prodotta quando una forza agisce nello spazio

È un prodotto scalare:  $L = |\vec{F}| \cdot |\vec{r}| \cdot \cos \alpha$

$\downarrow$  (SPOSTAMENTO)



ESPANSIONE INFINITESIMA ISOTERMA



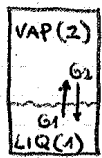
$$dL = |\vec{F}| \cdot |d\vec{r}| \cdot \cos \alpha = P \cdot S \cdot dx$$

$$(P = F/S \rightarrow F = P \cdot S / S \cdot dx = dV)$$

$$dL = P dV (= (P_e + dP) dV)$$

È un sistema reversibile (non c'è  $\Delta$  ma  $d$  ossia un infinitesimo) in cui non si perde L. Nella realtà è irreversibile, non ci sono spostamenti infinitesimi ( $d$ ) ma  $\Delta$  ed il sistema cambia "di botto"  $\rightarrow$  c'è perdita di lavoro.

EQ. DI CLAPEYRON



LIQ  $\Delta H > 0$  (endot.)  
 $\Delta V > 0$  ( $V_{LIQ}$  TRASC)  
 $\Delta V = V_{VAP}$   
 $\Delta G = 0 \Rightarrow G_1 = G_2$

$G_1 = G_2$ ; VARIAZIONE INFINITESIMALE

$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$  ( $dG = VdP - SdT$ )

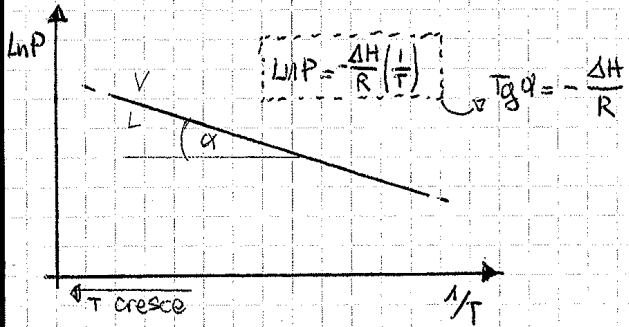
$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$

$(V_1 - V_2) dP = (S_2 - S_1) dT$

$\Delta V dP = \Delta S dT$  ;  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$  ( $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ )

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T}$  ;  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T V_{VAP}}$  ( $V = \frac{RT}{P}$ ) ;  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{T R T}$  ;  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2} \cdot P$

$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R T^2} dT$  ;  $\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}$  ;  $\ln P = \frac{\Delta H}{R} \left( -\frac{1}{T} \right)$  *Pendenza Negativa*



$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$P = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\text{cost}} = k e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

• Per gli equilibri tra fasi condensate non si può più trascurare il volume di una fase

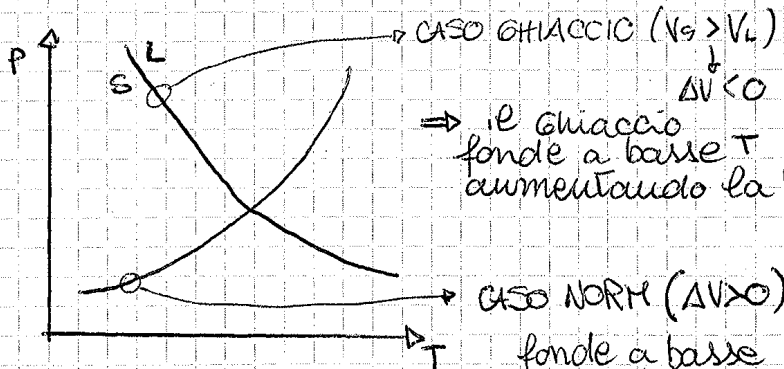
$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T}$  ;  $\int_1^2 dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_1^2 \frac{dT}{T}$  ;  $P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$

RICAVO ex T di FUSIONE DI UN SOLIDO a UNA DATA P (NOTA LA T di FUS a UN'ALTRA P,  $\Delta H$  e  $\Delta V$ )

CASO PARTICOLARE:

GHIACCIO  $\rightarrow$  ACQUA

$\Delta H > 0$   $\rightarrow$   $dH_{2O} > dH_{GHIACCIO}$   
 $\Delta V < 0$   $\rightarrow$  LEG a H che SONO + ORDINATI nel SOLIDO + MOL SI ALLONTANANO



$\Rightarrow$  il ghiaccio fonde a basse T aumentando la P

CASO NORM ( $\Delta V > 0$ )  
 fonde a basse T se abbasso la P.

• CRONO +2 +4 +6

(+2: • CrO OSSIDO CROMOSO INSTABILE ~~X~~ )

+3: • Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OSSIDO CROMICO  
• Cr(OH)<sub>3</sub> IDROSSIDO CROMICO  
• SALI di Cr<sup>3+</sup> ( Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solFato cromoico ) } comp. Metallico

• HCrO<sub>2</sub> ACIDO CROMOSO → CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> CROMITI (KCrO<sub>2</sub>)

+6: • CrO<sub>3</sub> ANIDRIDE CROMICA  
• H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ACIDO CROMICO → CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> CROMATI (CaCrO<sub>4</sub>)  
• H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ACIDO DICROMICO → Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> DICROMATI (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) } comp. Acido (Non Met) \*

• MANGANESE +2 +4 +6 +7

+2: • MnO OSSIDO DI MANGANESE (MANGANOSO)  
• Mn(OH)<sub>2</sub> IDROSSIDO MANGANOSO  
• Sali di Mn<sup>2+</sup> (MnSO<sub>4</sub> solFato manganeso) } comp Metallico

+4: • MnO<sub>2</sub> BLOSSIDO DI MANGANESE (OSSIDO MANGANICO)  
• Sali Mn<sup>4+</sup> (MnCl<sub>4</sub> cloro manganeseo) }

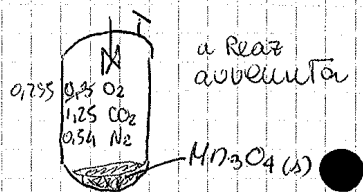
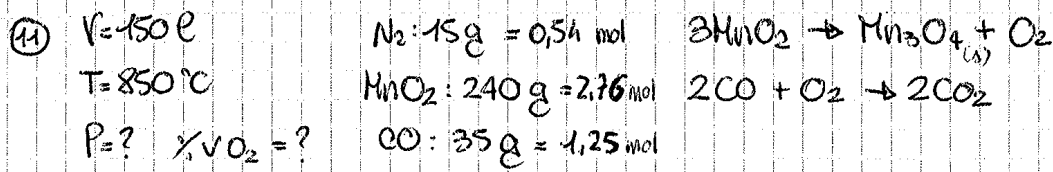
• H<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> ACIDO MANGANOSO → MnO<sub>3</sub><sup>2-</sup> MANGANITI (Na<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>) } \*

+6: • MnO<sub>3</sub> ANIDRIDE MANGANICA  
• H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> ACIDO MANGANICO → MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> MANGANATI (Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) }

+7: • Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ANIDRIDE PERMANGANICA  
• HMnO<sub>4</sub> ACIDO PERMANGANICO → MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> PERMANGANATI (KMnO<sub>4</sub>) }







$\rightarrow \text{O}_2 = 2,76 \cdot \frac{1}{3} = 0,920 \text{ mol}$  (prodotto nella ①)  
 $\text{O}_2$  richiesto dalla ②:  $1,25 \cdot \frac{1}{2} = 0,625 \text{ mol}$   
 $\Rightarrow \text{O}_2$  eccedente =  $0,920 - 0,625 = 0,295 \text{ mol}$

$p = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V}$  ( $n_{\text{tot}} = 0,295(\text{O}_2) + 1,25(\text{CO}_2) + 0,54(\text{N}_2) = 2,08$ ) =  $\frac{2,08 \cdot 0,0821 \cdot 1123}{150} = 1,28$

$V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{P} = \frac{0,295 \cdot 0,0821 \cdot 1123}{1,28} = 21,25$   $\% \text{O}_2 = \frac{21,2}{150} \cdot 100 = 14,1\%$

⑫ soluzione  $\text{H}_2\text{SO}_4$  44% peso ( $d = 1,3326 \text{ g/ml}$ ) ?  $M$  di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ?  $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  ?  $m$

$\bullet \frac{44 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g soluz}} \rightarrow = \frac{44}{108} = 0,45 \text{ mol}$   
 $\bullet \frac{100 \text{ g soluz}}{1,3326} = 74,7 \text{ ml}$   $\Rightarrow \frac{0,45 \text{ mol}}{0,0747 \text{ L}} = 6,02 \text{ M}$

$\bullet x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,45}{0,45 + n_{\text{H}_2\text{O}}}$  ( $\% \text{H}_2\text{O} = 100 - 44 = 56 \Rightarrow \text{mol H}_2\text{O} = \frac{56}{18} = 3,1$ ) =  $\frac{0,45}{3,1 + 0,45} = 0,13$

$\bullet m = \frac{\text{mol}}{\text{kg soluz}} = \frac{0,45}{0,056 \text{ kg H}_2\text{O}} = 8,04$

⑬ soluzione  $\text{HNO}_3$  19% peso ( $d = 1,50 \text{ g/ml}$ ) ?  $m$  / ?  $M$  / ?  $\text{Vol}$  se ci sono 2,1 g  $\text{HNO}_3$

$\bullet \frac{19 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g soluz}} = \frac{19/63 \text{ mol}}{100/1,50 \text{ ml}} = \frac{0,302 \text{ mol}}{66,6 \text{ ml}} = \frac{0,302}{0,0666 \text{ L}} = 4,53 \text{ M}$

$\bullet 19 \text{ g HNO}_3 : 66,6 \text{ ml} = 2,1 \text{ g HNO}_3 : x \text{ ml} \Rightarrow x \text{ ml} = \frac{66,6 \cdot 2,1}{19} = 7,37 \text{ ml}$

$\bullet m = \frac{0,302 \text{ mol}}{0,081 \text{ kg H}_2\text{O}} = 3,73$

⑭ soluzione con  $x_{\text{NH}_3} = 0,16$  ?  $\% \text{ peso NH}_3$   $x_{\text{NH}_3} 0,16 \Rightarrow \frac{16 \text{ mol NH}_3}{16 + 84 \text{ mol H}_2\text{O}}$   
 $\Rightarrow \% \text{ peso} = \frac{16 \cdot 17}{(16 \cdot 17) + (84 \cdot 18)} \cdot 100 = 15\%$

⑮ soluzione  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,140 \text{ g/ml}$ ) e  $M = 2,326 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ?  $\% \text{ peso H}_2\text{SO}_4$

$\% \text{ peso} = \frac{g_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{g_{\text{H}_2\text{SO}_4} + g_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,326 \cdot 98}{1140} = 0,200 \cdot 100 = 20\%$

③ INIZIO CONGELAMENTO (0°C - ΔT) di una sol 22% peso di GLICOL ETILENICO: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

$\rho = 1,185 \text{ g/ml}$      $K_c = 1,86 \text{ K kg/mol}$      $\rho_H \downarrow 62 \text{ g/mol}$

$\Delta T_c = K_c \cdot m$

$m = \frac{\text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{\text{Kg soluz}} \quad 22\% \text{ peso} \rightarrow \frac{22 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{100 \text{ g soluz}} = \frac{0,35 \text{ mol}}{78 \text{ g H}_2\text{O}}$

$= \frac{0,35 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}_2}{0,078 \text{ Kg H}_2\text{O}} = 4,54$

$\Rightarrow m \cdot K_c = 4,54 \cdot 1,86 = 8,46 \text{ }^\circ\text{K}$

$\Rightarrow T_{i.c.} = \underline{\underline{-8,46 \text{ }^\circ\text{C}}}$

④ Calcola la M di una soluzione K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con  $\pi = 10,74 \text{ atm}$  a  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$

$\pi V = i n R T$

$[K_2SO_4] = \frac{n}{V}$  e  $\frac{n}{V} = \frac{\pi}{i R T} = \frac{10,74 \text{ atm}}{3 \cdot 0,0821 \cdot 291} = \underline{\underline{0,15}}$

⑤ Data soluz 17,5% peso di KNO<sub>3</sub> ( $\alpha = 0,87$  e  $z = 2$ ), sapendo che a

25°C  $\rho = 1,06 \text{ g/ml}$  e che  $P_{H_2O \text{ pura}} = 19,6 \text{ mmHg}$  Calcola

• Tensione di vapore

•  $\pi = \frac{i n R T}{V}$

( $i = 1 + \alpha(z-1) = 1 + 0,87 = 1,87$ )

17,5% peso  $\Rightarrow \frac{17,5 \text{ g KNO}_3}{100 \text{ g soluz}} = \frac{0,173 \text{ mol}}{0,0943 \text{ L}} = 1,83 \text{ M}$

$\pi = \frac{1,87 \cdot 0,173 \cdot 0,0821 \cdot 298}{0,0943} = \underline{\underline{83,9}}$

$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i n}{i n + N} \Rightarrow P = P_0 - \frac{i n}{i n + N} P_0$

$i n = 1,87 \cdot 0,173 = 0,324$

$N = (100 - 17,5) \cdot \frac{1}{18} = 4,58$

$\Rightarrow \frac{i n}{i n + N} = \frac{0,324}{4,90} = 0,0661$

$P = 19,6 - 19,6 \cdot 0,0661 = \underline{\underline{18,3}}$

⑥ 500 ml H<sub>2</sub>O con: 1,5g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6g KI

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$      $K_c = 0,51 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

? = T<sub>e</sub>

$\Delta T_e = K_c \cdot i m$

•  $i \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 3$

•  $i \text{ KI} = 2$

$\text{mol Na}_2\text{SO}_4 = \frac{1,5}{141,1} = 0,011 \cdot 3 = 0,033$

$\text{mol KI} = \frac{6}{166} = 0,036 \cdot 2 = 0,072$

$\Delta T_e = 0,51 \cdot \frac{0,033 + 0,072}{0,500 \text{ kg}} = 0,2107$

$\Rightarrow T_{e,b} = \underline{\underline{100,21 \text{ }^\circ\text{C}}}$

( $d_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$ )

④ 2,5 L soluzione acquosa di  $K_2SO_4$  al 5% peso con  $d = 1,03 \text{ g/mL}$  è raffreddata fino a  $-5,5^\circ\text{C}$ . Calcola g di ghiaccio formati.

g soluzione:  $2,5 \cdot 1030 \text{ g/L} = 2575 \text{ g} \Rightarrow 2575 \cdot \frac{5}{100} = 128,75 \text{ g } K_2SO_4$   
 $\downarrow$   
 $= 0,739 \text{ mol } K_2SO_4$

$m$  a  $-5,5^\circ\text{C}$ :  $m = \frac{\Delta T_c}{i K_c} = \frac{5,5}{3 \cdot 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}} = 0,986 \frac{\text{mol } K_2SO_4}{1 \text{ Kg } H_2O} (m)$

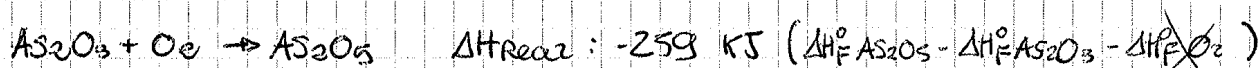
0,986 mol in 1 Kg ( $H_2O$ ) a  $-5,5 \Rightarrow 0,739 \text{ mol}$  (che ho) in quanti Kg di  $H_2O$ ?

?  $0,986 : 1 = 0,739 : x \quad x = \frac{0,739}{0,986} = 0,750 \text{ Kg } H_2O$  che scioglie  $K_2SO_4$

$\Rightarrow$  ghiaccio =  $H_2O_{tot} - H_2O_e = (2575 - 128,75) \cdot 0,750 = 1696 \text{ g ghiaccio}$   
g tot soluzione      g  $K_2SO_4$

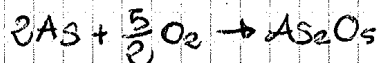
⑤: Ac Monoprotico debole  $[HA] = 0,05 \text{ N}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $\pi = 1020 \text{ torr}$ ? = PH

①  $\Delta H_f^\circ As_2O_3$ ?  $\Delta H_f^\circ As_2O_5 = -915 \text{ KJ/mol}$

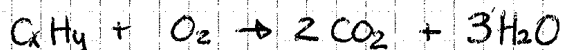


$\Rightarrow \Delta H_f^\circ As_2O_3 = \Delta H_f^\circ As_2O_5 - (\Delta H_f^\circ As_2O_5 - \Delta H_f^\circ As_2O_3) = -915 - (-259) = -656 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$

② Reazione alla quale corrisponde il  $\Delta H_f^\circ As_2O_5$ :



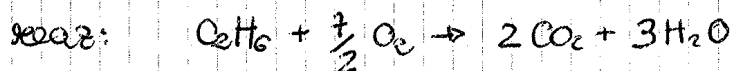
③ Dalla combustione isobara ( $\Delta E = \Delta H$ ) di un idrocarburo:  $C_xH_y$



si formano 88,02 g di  $CO_2(g) \rightarrow 2,00 \text{ mol} (x=2)$

" " " 54,046 g di  $H_2O(g) \rightarrow 3,00 \text{ mol} (y=3 \cdot 2 = 6)$

Determinare  $x, y$  e  $Q$  sviluppato.



$\Delta H_{reaz} (\Delta H_f^\circ \text{prod} - \Delta H_f^\circ \text{reag}) = 2\Delta H_f^\circ CO_2 + 3\Delta H_f^\circ H_2O - \Delta H_f^\circ C_2H_6 = 2 \cdot -393,48 + 3 \cdot -241,95 - (-84,56)$   
 $= -1428 \text{ KJ} = 1428 \text{ KJ}$

Se fosse stata  
ISOCORA ( $\Delta U = Q$ )  
 $\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$

$\downarrow$   
 $C_2H_6$  (etano)

↳ EQUILIBRIO CHIMICO



$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

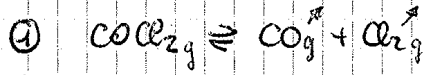
$k_p = \frac{pC^c pD^d}{pA^a pB^b}$

se  $\Delta n = 0 \Rightarrow k_c = k_p$

E SONO ADIMENSIONATE  
 $\Rightarrow V$  e  $P$  SONO IN INFLUENTI, CONTA SOLO [..].

$p_x = P_{tot} X_x$

$k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}$  ( $k_p = \frac{k_c}{(RT)^{-\Delta n}}$ )



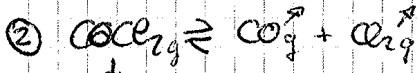
$T = 527^\circ C \Rightarrow k_c = 5,785 \cdot 10^{-7}$   
 $V = 1L$

$\Delta n = 0$  (dopo conoscere V) o usare  $k_p$  con  $p_x$

	$COCl_2$	$CO$	$Cl_2$
IN	1	0	0
EQ	$1-x$	$x$	$x$

$K_c = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$ ;  $5,785 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2(1/L)}{1-x(1/L)}$ ;  $x^2 + K_c x - K_c = 0$

$x = 7,603 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [CO] = [Cl_2] = 7,603 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$   
 $[COCl_2] = 1 - 7,603 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$



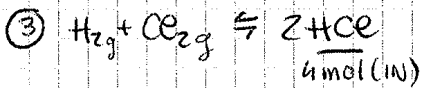
I  
E  
1,48 mol  
 $9,253 \cdot 10^{-4}$

	$COCl_2$	$CO$	$Cl_2$
IN	1,48	0	0
EQ	$1,48 - x$	$x$	$x$

$T = 527^\circ C$  ? =  $K_c, K_p$   $\Delta n = 2 - 1 = 1$

$K_c = \frac{(9,253 \cdot 10^{-4})^2}{1,48 - 9,253 \cdot 10^{-4}} = 5,789 \cdot 10^{-7}$   $k_c = k_p (RT)^{-1}$   
 $\Rightarrow k_p = \frac{k_c}{(RT)^{-1}}$

$K_p = 5,789 \cdot 10^{-7} \cdot \left( \frac{1}{0,0821 \cdot 800} \right)^{-1} = 3,802 \cdot 10^{-5}$



	$H_2$	$Cl_2$	$2HCl$
IN	2	2	0
EQ	$2-x$	$2-x$	$4-2x$

$k_c = 2,22 \cdot 10^2$   $\Delta n = 0 \Rightarrow k_c = k_p$  adimensionate

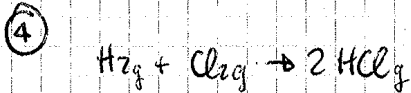
$2,22 \cdot 10^2 = \frac{(4-2x)^2}{x^2} = \frac{16-4x+4x^2}{x^2}$

$(2,22 \cdot 10^2 - 4)x^2 + 4x - 16 = 0$   $x = 0,262$  mol

ogni mole di  $(H_2 + Cl_2)$  che compare ne scompaiono 2 di  $HCl$

$\Rightarrow$  mol  $H_2 =$  mol  $Cl_2 = 0,262$

mol  $HCl = 4 - 2 \cdot 0,262 = 3,476$



	$H_2$	$Cl_2$	$2HCl$
IN	2	3	0
EQ	$2-x$	$3-x$	$2x$

In: 2 mol  $H_2$  + 3 mol  $Cl_2$

$k_c = 2,22 \cdot 10^2$

$k_c = 2,22 \cdot 10^2 = \frac{2x}{(2-x)(3-x)}$ ;  $2,22 \cdot 10^2 = \frac{2x}{x^2 - 5x + 6}$   
 $6 - 2x - 3x + x^2$   
 $x^2 - 5x + 6$

$2,22 \cdot 10^2 (x^2 - 5x + 6) = 2x$ ;  $k_c x^2 - 5K_c x + 6K_c = 2x$

$k_c x^2 - x(5k_c + 2) + 6k_c = 0$

$x_1 = 3,03$   $x_2 = 1,98$

scarto?

# Elettrolisi:

⊖ CATODO (rid)

⊕ ANODO (ox)

Al passaggio di 96500 C = 1F → SCARICO 1 eq

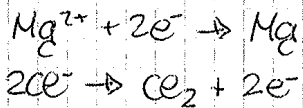
occhio a considerare il catione giusto se il met è bivalente

- In acqua il sale non si scarica quasi mai! (perché in realtà elettrolisi H<sub>2</sub>O) se voglio sale → FUSO
- Peso Equivalente: Se Valenza 1 → 1 mol = 1 eq (PE = PM/1)  
Se Valenza 2 → 1 mol = 2 eq (PE = PM/2)
- 1 Mol di H<sub>2</sub> = 2 eq
- 1 Mol di O<sub>2</sub> = 4 eq (O PE = PM/2 ⇒ 1 mol O<sub>2</sub> = 4 eq)
- Ordine di scarica CATIONI<sup>+</sup> (vengono ridotti al Catodo) = ordine pot Redox (E<sup>Ag</sup> > E<sup>Zn</sup> > E<sup>Mg</sup> ⇒ Ag poi Zn poi Mg)  
Neutro per ANIONI<sup>-</sup> (ossidati all' Anodo) è inverso dei potenziali di Riduzione (Redox) (E<sup>F<sub>2</sub></sup> > E<sup>Cl<sub>2</sub></sup> ⇒ Cl<sub>2</sub> poi F<sub>2</sub>)

$$Q = I \cdot t$$

$$C = A \cdot \lambda$$

• MgCl<sub>2</sub> (fuso) in Kg che si scarica al catodo (in Kg), se all' anodo si sono sviluppati 10 m<sup>3</sup> (= 10000 dm<sup>3</sup> = l). (cond. norm.: 0°C, 1 atm)



$$\text{mol } Cl_2: \frac{10000}{22,414} = 446,4 \text{ mol} = 446,4 \cdot 2 = 892,8 \text{ eq } Cl_2$$

$$\Rightarrow 892,8 \text{ eq di Mg} \cdot \frac{PA(Mg)}{2(e^-)} = 892,8 \cdot \frac{24,3}{2} = 10847 \text{ g} = 10,85 \text{ Kg}$$

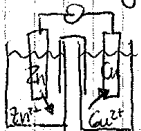
• Soluzione con I = 300 mA = 0,300 A, tempo = 3h = 3 · 60 · 60 s, CN  
? Utroq di H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> (H<sup>+</sup> + 1e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub> (rid cat) / 2Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> (ox Anodica))

$$Q = I \cdot t = 0,300 \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60 = 3240 \text{ C tot} \Rightarrow 1F: 96500 = xF: 3240$$

$$(\text{mol } H_2) \frac{0,03357}{2} + (\text{mol } Cl_2) \frac{0,03357}{2} \quad xF (= xeq) = \frac{3240}{96500} = 0,03357 \text{ eq}$$

$$= 0,03357 \text{ mol } (H_2 + Cl_2) \cdot 22,414 = 0,75 \text{ L} = 750 \text{ cm}^3$$

• peso Iniziale dell' elettrodo ⊖ di una pila Daniell in grado di erogare 5,52 F prima di esaurirsi



lo Zn si ossida, la lamina si consuma

Al passaggio di 552 F si saranno "sciolti" 5,52 eq di Zn nella soluzione (PE. Zn =  $\frac{65,39}{2} = 32,7 \text{ g/eq}$ )

$$5,52 \text{ eq} \cdot 32,7 = 180,5 \text{ g}$$

peso della lamina di Zn INIZIALE

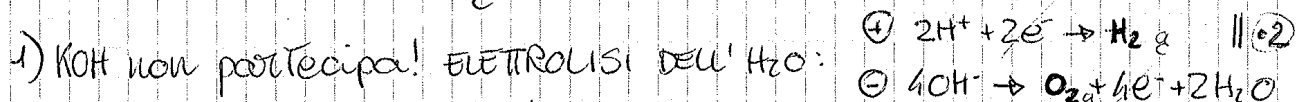
• V Cl<sub>2</sub> (1 atm, 20°) liberato all' Anodo di una cella elettrolitica con NaCl fuso (10 A x 3,45 h)

$$C = 20 \cdot 225 \cdot 60 = 270000 \text{ C} / 96500 = 280 \text{ F} = \text{eq} = 1140 \text{ mol } Cl_2$$

$$V = \frac{1140 \cdot 0,0221 \cdot 293}{1} = 33,7 \text{ l}$$



- Soluzione KOH<sub>aq</sub> per 30 minuti.  $t=25^\circ$ .  $P=1\text{atm}$ . Si svolgono 1.8 L di gas complessivi.  
? : I che ho dovuto erogare (C)



2) litri di O<sub>2</sub> e litri di H<sub>2</sub>

(2 L di H<sub>2</sub> si sviluppano ogni L di O<sub>2</sub>)  $\Rightarrow 1.8 : 3 = xL : 1 \quad xL = 0.6 \text{ (O}_2\text{)}$

3) dai e ricavo le moli (di H<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>) poi eq (= x F e z)  $1.8 - 0.6 = 1.2 \text{ L (H}_2\text{)}$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1\text{atm} \cdot 0.6}{0.0821 \cdot 298} = 0.0245 \text{ mol} \cdot 4 = 0.098 \text{ eq} = 0.098 \text{ F}$$

$$\left( \begin{array}{l} 96500 : 1\text{F} = x\text{C} : 0.098 \\ x = 9457 \text{ C} \end{array} \right)$$

4)  $Q = It$ ;  $I = Q/t = \frac{9457}{30 \cdot 60} = 5.25 \text{ A}$

- $3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  : V(e) di H<sub>2</sub> che devo consumare per  $I=100 \text{ A}$  ( $t=3'$ )  
CELLA A COMBUSTIBILE in cond. normali

$$Q = I \cdot t = 100 \cdot 3 \cdot 60 = 18000 \text{ C}$$

$$\text{eq "scambiati"} = \frac{18000}{96500} = 0.1865$$

$$\frac{0.1865}{2} = \text{moli di H}_2 = 0.0933 \Rightarrow V = \frac{0.0933 \cdot 0.0821 \cdot 298}{1\text{atm}} = 2.28 \text{ L H}_2$$