



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1662A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Marangi

MATERIA: Chimica. Prof. Angelini

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.**

LE PROPRIETÀ CHIMICHE E FISICHE DELLA MATERIA POSSONO VENIRE SPIEGATE ATTRAVERSO LA CONOSCENZA DELLA STRUTTURA DEI SUOI COSTITUENTI FONDAMENTALI: GLI ATOMI

• STRUTTURA ATOMICA

NEL NUCLEO SONO PRESENTI PROTONI E NEUTRONI (NUCLEONI)
GLI ELETRONI ROTANO ATTORNO AL NUCLEO

LA MATERIA È ESSENZIALMENTE SPAZIO VUOTO

IL RAGGIO DELLE ORBITE DEGLI ELETRONI È 100000 VOLTE IL RAGGIO DEL NUCLEO

- PARTICELLE SUBATOMICHE	MASSA	CARICA
PROTONE	1	+1
NEUTRONE	1	0
ELETRONE	1/1840	-1

• NUMERO ATOMICO (Z)

NELL'ATOMO NEUTRO IL NUMERO ATOMICO (Z) CORRISPONDE AL NUMERO DI PROTONI E QUINDI AL NUMERO DI ELETRONI.

$$Z = \text{NUMERO DI PROTONI}$$

• NUMERO DI MASSA (A)

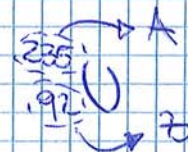
Z NON DICE NULLA SUL NUMERO DI NEUTRONI DI UN ATOMO

C (Z=6) → HANNO 6 NEUTRONI

Pb (Z=82) → HANNO 128 NEUTRONI

IL NUMERO DI MASSA (A) È LA SOMMA DI PROTONI E NEUTRONI

UN ATOMO SI IDENTIFICA CON

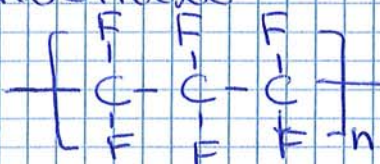


IL NUMERO DI NEUTRONI È UGUALE A: $A - Z$

NELE FORMULE CHIMICHE, I RETICOLI METALLICI O LE STRUTTURE DI ATOMI DI CARBONIO, ECC..., NON SONO CONSIDERATE MOLECOLE. (GRAFITE, DIAMANTE)

I POLIMERI SONO CATENE DI ATOMI DI CARBONIO DI MIGLIAIA O MILIONI DI UNITÀ. VENGONO CONSIDERATE MACROMOLECOLE.

PTFE → POLITETRAFLUOROETILENE



MENDELEEV ORDINÒ GLI ELEMENTI IN FUNZIONE DEL PESO ATOMICO CRESCENTE E IN BASE ALLA VARIAZIONE REGOLARE DELLE PROPRIETÀ.

NEL NUCLEO LE FORZE NUCLEARI ATTRATTIVE TRA NUCLEONI CREANO UNA DIMINUIZIONE DI MASSA RISPETTO AI NUCLEONI ISOLATI.

• MASSA ATOMICA

È DEFINITA L'UNITÀ DI MASSA ATOMICA (u.m.a) COME $\frac{1}{12}$ DELLA MASSA ATOMICA DEL $^{12}\text{C} = 1,66059 \times 10^{-24} \text{ g}$

• MASSA MOLECOLARE

È LA SOMMA DEI PESI ATOMICI DI TUTTI GLI ATOMI PRESENTI NELLA MOLECOLA

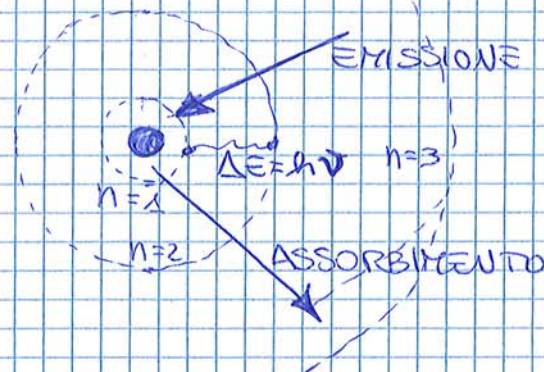
$$\text{P.M. H}_2\text{O} = 1 + 1 + 16 = 18 \text{ u.m.a}$$

$$\text{ES: GLUCOSIO } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \quad \text{P.M.} = 180,16 \text{ u.m.a } (\text{g/mol})$$

• MOLE

SPESSE LA MASSA SOSTITUISCE UN NUMERO DI OGGETTI IN CHIMICA LA GRANDEZZA CHE DESCRIVE UNA QUANTITÀ DI SOSTANZA CORRELANDO AD UN NUMERO DI PARTICELLE È LA MOLE

FORNENDO ENERGIA L'ELETTRONE PUÒ PASSARE DA UNO STATO AD ENERGIA PIÙ BASSA AD UNO AD ENERGIA PIÙ ALTA (STATO ECCITATO).



QUANDO UN ELETTRONE PASSA DA UNO STATO AD ENERGIA PIÙ ALTA (CONDIZIONE DI INSTABILITÀ) AD UNO AD ENERGIA PIÙ BASSA SI HA EMISSIONE DI UN QUANTO DI RADIAZIONE (FOTONE)

L'ENERGIA È QUANTIZZATA → PLANCK

$$\|\Delta E = h \nu\|$$

DOVE h È LA COST. DI PLANCK = $6,6260 \times 10^{-34} \text{ J s}$
 E ν È LA FREQUENZA DI ASSORBIMENTO O DI EMISSIONE DELLA RADIAZIONE.

LA CONFERMA SPERIMENTALE DEL MODELLO DI BOHR SI HA CON GLI SPETTRI ATOMICI, CIOÈ L'INSIEME DELLE RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE EMESSE DA UNA SOSTANZA.

GLI SPETTRI ATOMICI

SPETTRO CONTINUO → EMISSIONE SOLIDO

SPETTRO A RIGHE → EMISSIONE IDROGENO

LINEE SPETTRALI EMESSE DURANTE LE TRANSIZIONI ELETTRONICHE TRA DUE STATI QUANTICI.

◦ SPETTRI DI EMISSIONE A RIGHE

- RIGHE COLORATE SU SFONDO NERO
- EMESI DA SOSTANZE GASSOSE O RESE GASSOSE A BASSA PRESSIONE
- OGNI SPETTRO È CARATTERISTICO DI UNA SOSTANZA

LE SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER DEVONO ESSERE FISICAMENTE ACCETTABILI. È QUINDI NECESSARIO INTRODURRE NELLA FUNZIONE D'ONDA DEI NUMERI QUANTICI, CHE SIANO INTERI POSITIVI E CORRELATI L'UNO CON L'ALTRO IN MODO DEFINITIVO.

IN ANALOGIA CON IL MODELLO DI BOHR NEL QUALE LE ORBITE SONO CARATTERIZZATE DAL NUMERO QUANTICO PRINCIPALE $n = 1, 2, 3, \dots$ CHE NE INDICA LA DISTANZA DAL NUCLEO, GLI ORBITALI SONO LE SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE D'ONDA E INDICANO ~~REGIONI~~ REGIONI NELLE QUALI È PROBABILE TROVARE UN ELETTRONE O REGIONI AD ALTA DENSITÀ DI CARICA ELETTRONICA.

IL MOVIMENTO DELL'ELETTRONE AVVIENE IN TRE DIMENSIONI PER CUI LE SOLUZIONI ACCETTABILI DELL'EQUAZIONE D'ONDA DERIVANO DALLA COMBINAZIONE DI TRE COSTANTI: I NUMERI QUANTICI n, l, m .

- $n \rightarrow$ NUMERO QUANTICO PRINCIPALE (NUMERO DEL LIVELLO)
- $l \rightarrow$ NUMERO QUANTICO AZIMUTALE (FORMA, S=SHARP, P=PRINCIPAL, D=DIFFUSE, F=FUNDAMENTAL, ECC.)
- $m \rightarrow$ NUMERO QUANTICO MAGNETICO, DEFINISCE L'ORIENTAMENTO DEL CAMPO MAGNETICO
- $s \rightarrow$ NUMERO QUANTICO DI SPIN, RELATIVO ALLA ROTAZIONE DELL'ELETTRONE INTORNO AL SUO ASSE.

- n \rightarrow NUMERO QUANTICO PRINCIPALE

PUÒ ASSUMERE TUTTI I VALORI DA 1 A ∞

$$|l| \leq n \leq \infty$$

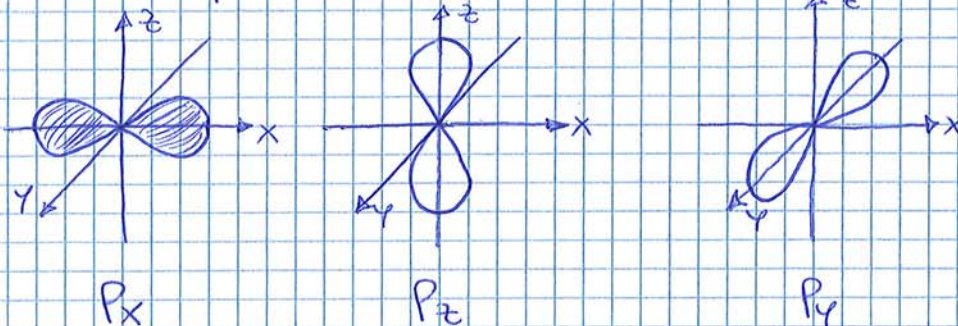
È LEGATO ALL'ENERGIA DEGLI ELETTRONI (E) E ALLA LORO DISTANZA (d) DAL NUCLEO

IN GENERALE:

- SE $n \uparrow \Rightarrow E \uparrow$
- SE $n \uparrow \Rightarrow$ MEDIANTE $d \uparrow$

RAPPRESENTAZIONE GRAFICA: INVILUPPO SFERICO
CONTENENTE IL 90% DELLA DENSITÀ DI CARICA ELETTRONICA
O UNA POSSIBILITÀ DEL 90% DI TROVARE UN ELETTRONE.

◦ ORBITALI p → PRINCIPAL



REGIONE A FORMA DI DOPPIO LOBO.

3 ORBITALI DEGENERI (STESSO VALORE DI ENERGIA)
DIRETTI LUNGO LA PERPENDICOLARE AGLI ASSI x, y, z .

◦ ORBITALI d → DIFFUSE

5 ORBITALI DEGENERI DI FORME COMPLESSE

◦ ORBITALI f → FONDAMENTALI

7 ORBITALI DEGENERI DI FORME COMPLESSE

REGOLE PER L'ASSEGNAZIONE DEGLI ELETTRONI AGLI
ORBITALI

◦ IL PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

IN CIASCUN ORBITALE SI POSSONO COLLOCARE 2 ELETTRONI.

IN UN ATOMO NON POSSONO ESISTERE DUE ELETTRONI
CON TUTTI I NUMERI QUANTICI UGUALI, PERTANTO DUE
ELETTRONI IN UNO STESSO ORBITALE DEVONO AVERE
SPIN OPPOSTI

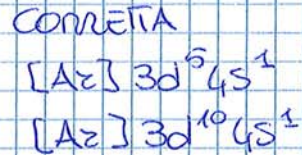
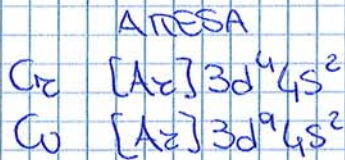


ORDINE DI RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI

1s, 2s, 2p... A LIVELLI QUANTICI PIÙ ELEVATI, LE ENERGIE DI ALCUNI SOTTOLEVELLI SONO COSÌ VICINE CHE L'ORDINE DI CRESCITA DELLE ENERGIE DEGLI ORBITALI E L'ORDINE IN CUI GLI ~~ORA~~ ELETTRONI OCCUPANO GLI ORBITALI POSSONO NON COINCIDERE.



CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE INATTESE



I SOTTOLEVELLI SEMICOMPLETI O COMPLETI SONO PIÙ STABILI
IL PRESSIONE ELETTRONICO È ENERGETICAMENTE FAVORITO.

LA TAVOLA PERIODICA OVVERO LE PROPRIETÀ PERIODICHE

METALLI ALCAINI												GAS NOBILI					
↓		METALLI ALCAINI TERROSI											↓				
H													He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											ALOGENI		↓			
		METALLI DI TRANSIZIONE										Si				Cl	Ar
K	Ca					Fe	Co	Ni	Cu	Zn					Br	Kr	
Rb	Sr					Ru	Rh	Pd	Ag						I	Xe	
Cs	Ba							Pt	Au	Hg					At	Rn	
Fr	Ra																

LANTANIDI →

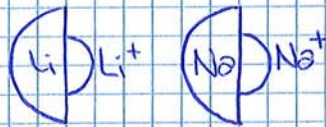
ATTINIDI →

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

LA CARICA NUCLEARE EFFICACE (Z_{eff}) È UNA MISURA DELLA CARICA POSITIVA SENTITA DA UN ELETTRONE QUANDO SI TIENE CONTO DELL'EFFETTO DI SCHERMO PRODOTTO DAGLI ELETTRONI PRESENTI SUGLI ORBITALI PIÙ ESTERNI.

RAGGI IONICI

QUANDO UN ATOMO È TRASFORMATO IN UNO IONE POSITIVO SI HA UNA CONTRAZIONE DI VOLUME, POICHÉ SI VERIFICA UN NETTO AUMENTO DI CARICA POSITIVA RISPETTO A QUELLA NEGATIVA DOWTO ALL'AUMENTO DELLA PERDITA DI ELETTRONI.



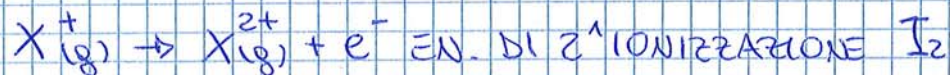
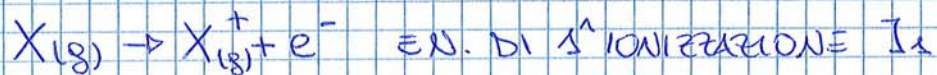
QUANDO UN ATOMO È TRASFORMATO IN UNO IONE NEGATIVO SI HA UN AUMENTO DI VOLUME POICHÉ VI È UNA DIMINUIZIONE DELLA CARICA EFFETTIVA DEL NUCLEO



I RAGGI IONICI HANNO LO STESSO ANDAMENTO PERIODICO DEI RAGGI ATOMICI.

ENERGIA DI IONIZZAZIONE

IL POTENZIALE DI IONIZZAZIONE È L'ENERGIA NECESSARIA A STRAPPARE L'ELETTRONE PIÙ DEBOLMENTE LEGATO ALL'ATOMO ISOLATO E PORTARLO A DISTANZA INFINITA DAL NUCLEO



QUESTA DIPENDE DAL NUMERO QUANTICO n !

ANDANDO DALL'ALTO VERSO IL BASSO GLI ORBITALI DIVENTANO PIÙ GRANDI E GLI ELETTRONI PIÙ ESTERNI SONO PIÙ LONTANI DAL NUCLEO E SONO QUINDI TRATTENUTI CON MENO FORZA

ELETTRONEGATIVITÀ

MISURA LA TENDENZA DI UN ATOMO AD ATTRARRE MAGGIORMENTE SU DI SÉ LA CARICA ELETTRONICA.

CON GLI ATOMI SI COSTRUISCE TUTTA LA MATERIA.

ESSI STANNO INSIEME CON DEI LEGAMI ATTRAVERSO LA CONDIVISIONE O LA RIDISTRIBUZIONE DEGLI ELETTRONI.

LE MOLECOLE SI FORMANO PERCHÉ VI È UN AUMENTO DI STABILITÀ, SI HA UNA CONDIZIONE DI MINIMO DI ENERGIA (CURVA DI CONDON - MORSE).

I LEGAMI SI CLASSIFICANO IN:

- LEGAME IONICO
- LEGAME COVALENTE
- LEGAME METALLICO

LEGAME IONICO

IL LEGAME IONICO CONSISTE NELL'ATTRAZIONE ELETTROSTATICA TRA IONI DI SEGNO OPPOSTO.

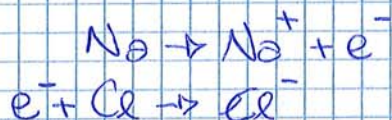
VI È UN TRASFERIMENTO COMPLETO DI UNO O PIÙ ELETTRONI DA UN ATOMO ALL'ALTRO



ATOMI DONATORI (SX DEL SIST. PERIODICO) → IONI POSITIVI

≡ ACCETTORI (DX DEL SIST. PERIODICO) → IONI NEGATIVI

ES: CLORURO DI SODIO



BASSA EI ATOMO DONATORE
ALTA AE ATOMO ACCETTORE

MOMENTO DIPOLOARE: $\vec{\mu} = |q| \cdot d$

UNITÀ DI MISURA: C·m o DEBYE: $1D = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

COME SI SOVRAPPONGONO ~~OGGI~~ GLI ORBITALI PER FORMARE UN LEGAME?

LA SOVRAPPOSIZIONE DEI LEGAMI CREA UN AUMENTO DI DENSITÀ DI CARICA ELETTRONICA TRA I NUCLEI.

⇓
IL LEGAME COVALENTE È UNA REGIONE DI ALTA DENSITÀ DI CARICA ELETTRONICA RISULTANTE DALLA SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI

LE TEORIE SVILUPPATE PER DESCRIVERE IL LEGAME CHIMICO PERMETTONO DI PREDIRE LE PROPRIETÀ CHIMICHE E FISICHE DELLE MOLECOLE.

PER DESCRIVERE LA FORMA DI UNA MOLECOLA OCCORRE CONOSCERE:

- LE LUNGHEZZE DI LEGAME (Distanze fra i nuclei degli atomi legati)
- GLI ANGOLI DI LEGAME (GLI ANGOLI TRA LE LINEE ADIACENTI CHE RAPPRESENTANO I LEGAMI).

LE FORMULE DI LEWIS NON CI DICONO NULLA SULLA FORMA DELLE MOLECOLE!!!

TEORIA VSEPR (TEORIA DELLA REPULSIONE DELLE COPPIE ELETTRONICHE DEL GUSCIO DI VALENZA)

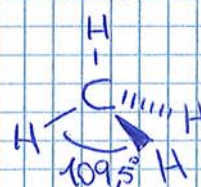
- GLI ATOMI SI LEGANO CONDIVIDENDO COPPIE DI ELETTRONI NEGLI ORBITALI DI VALENZA
- GLI ELETTRONI TENDONO A RESPINGERSI
- I DOPPIETTI ELETTRONICI NON CONDIVISI TENDONO A RESPINGERSI

AMMONIACA



4 COPPIE DI e^- :
- 3 DI LEGAME
- 1 SOLITARIA

METANO



4 COPPIE DI e^-
DI LEGAME

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA E PASSAGGI DI STATO

LA MAGGIOR PARTE DEGLI ELEMENTI È SOLIDA IN CONDIZIONI NORMALI DI T E P .

I SOLIDI

LE PARTICELLE COSTITUENTI LA MATERIA SONO STRETTAMENTE UNITE L'UNA ALL'ALTRA IN MODO PIÙ O MENO GEOMETRICAMENTE ORDINATO.

UN SOLIDO HA UNA FORMA ED UN VOLUME PROPRIO.

LIGUIDI

LE PARTICELLE HANNO UNA ENERGIA CINETICA ~~MINORE~~ MAGGIORE DI QUELLA DELLO STATO SOLIDO, POSSONO MUOVERSI DISORDINATAMENTE ED URTARSI TRA LORO.

UN LIQUIDO ASSUME LA FORMA DEL CONTENITORE MA HA UN VOLUME PROPRIO CHE DIPENDE DALLA TEMPERATURA.

GAS

LE PARTICELLE SI MUOVONO IN MANIERA CAOTICA E LE FORZE DI COESIONE SONO DEL TUTTO TRASCURABILI.

IL GAS NON HA UNA FORMA ED UN VOLUME PROPRIO, SI ESPANDE FINO AD OCCUPARE TUTTO IL VOLUME.

PLASMA

QUANTO STATO DELLA MATERIA: LE MOLECOLE SONO DISSOCIATE NEI COMPONENTI: ATOMI, IONI, ELETTRONI.

LO STATO DI PLASMA È TIPICO DI GAS AD ELEVATA ENERGIA.

DEFINIZIONI DI UNITÀ DI MISURA

VOLUME: MISURA UNA PORZIONE FINITA DI SPAZIO

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$$

$$1 \text{ cm}^3 (\text{cc}) = 1 \text{ mL}$$

$$1 \text{ mm}^3 = 1 \mu\text{L}$$

LEGGI DEI GAS

• LEGGE DI BOYLE - MARIOTTE (ISOTERMIA)

IN CONDIZIONI DI $\bar{T} = \text{cost}$ LA PRESSIONE DI UN GAS PERFETTO È INVERSAMENTE PROPORZIONALE AL SUO VOLUME, OVVERO:

$$\| p \bar{V} = \text{cost} \|$$

SPERIMENTALMENTE VERIFICATA PER GAS IDEALI, O PER GAS IN CONDIZIONI DI PRESSIONE NON TROPPO ELEVATE (GAS RAREFATTI) E TEMPERATURE NON TROPPO PROSSIME A QUELLA DI LIQUEFAZIONE.

• LEGGE DI CHARLES • I LEGGE DI GAY-LUSSAC (ISOBARA)

A $p = \text{cost}$ IL VOLUME OCCUPATO DA UNA DATA MASSA DI GAS È DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA TEMPERATURA ASSOLUTA

$$\frac{\bar{V}_1}{T_1} = \frac{\bar{V}_2}{T_2}$$

- LEGGE DI CHARLES:

\bar{V}_0 = VOLUME DEL GAS ALLA $\bar{T} = 0^\circ\text{C}$

$\bar{V}(\bar{T})$ IL VOLUME AD UNA $\bar{T} > 0^\circ\text{C}$, QUESTA LEGGE È ESPRESSA MATEMATICAMENTE COME:

$$\bar{V}(\bar{T}) = \bar{V}_0 (1 + \alpha \bar{T})$$

DOVE α È IL COEFFICIENTE DI ESPANSIONE DEI GAS E VALE CIRCA $3,663 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \approx \frac{1}{273} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

α RAPPRESENTA L'AUMENTO DI VOLUME UNITARIO QUANDO LA TEMPERATURA DI UN GAS AUMENTA DI 1°C

SE SI UTILIZZA LA SCALA KELVIN:

$$\bar{V}(\bar{T}) = \bar{V}_0 \alpha \bar{T}$$

AUMENTANDO LA \bar{T} DI UN GRADO, L'INCREMENTO DI VOLUME VALE $(\bar{V}_0/273)$ INDIPENDENTEMENTE DALLA PRESSIONE E DALLA TEMPERATURA CHE SI CONSIDERA.

R È LA COSTANTE UNIVERSALE DEI GAS E IL SUO VALORE VARIA IN FUNZIONE DELLE UNITÀ DI MISURA:

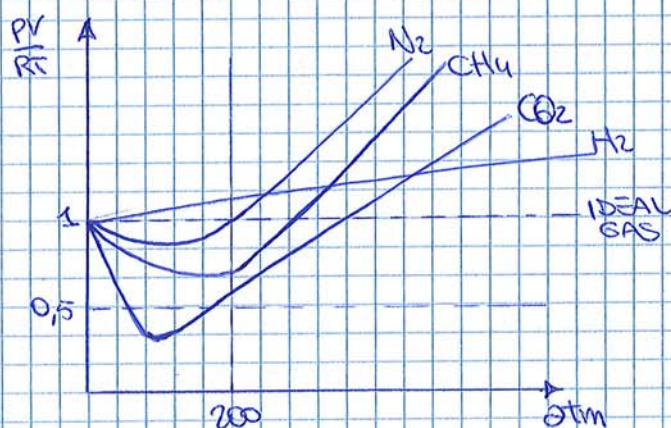
$$R = 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

DEFINITE LE CONDIZIONI STANDARD DI TEMPERATURA (0°C) E PRESSIONE (1 atm) , SI PUÒ TROVARE IL VOLUME DI UNA MOLE DI GAS

$$\bar{V}_m = \frac{\bar{V}}{n} = \frac{RT}{P} = 22,4 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

DEVIATIONE DALL'IDEALITÀ



SI DEFINISCE IL FATTORE DI COMPRIMIBILITÀ $z = \frac{PV}{RT}$

- SE P È ALTA $\Rightarrow z$ È SEMPRE MAGGIORE DI 1 A CAUSA DELLE FORZE REPULSIVE INTERMOLECOLARI A CORTO

RAGGIO CHE SI OPPONGONO ALLA COMPRESSIONE (LE MOLECOLE NON SONO PUNTFORMI)

- P BASSE \Rightarrow IL GAS REALE È PIÙ COMPRIMIBILE DI QUANTO LO SAREBBE IL GAS IDEALE (FORZE ATTRATTIVE)

LE DEVIAZIONI DAL COMPORTAMENTO IDEALE SONO TANTO PIÙ MARCATE QUANTO PIÙ CI SI AVVICINA ALLE CONDIZIONI DI CONDENSAZIONE DEL GAS.

PER TEMPERATURE SUFFICIENTEMENTE ELEVATE IL FATTORE DI COMPRIMIBILITÀ È SEMPRE MAGGIORE DI 1

LA MECCANICA STATISTICA RIESCE A DIMOSTRARE CHE LE VARIABILI MACROSCOPICHE CHE DESCRIVONO LO STATO ESTERIORE DELLA MATERIA, COME T , p E T SONO COLLEGABILI ALE VARIABILI MICROSCOPICHE CHE DESCRIVONO IL COMPORTAMENTO DINAMICO DELLE SINGOLE PARTICELLE, COME L'ENERGIA CINETICA MEDIA, LA FREQUENZA DEGLI URTI TRA PARTICELLE, ETC.

LA TEORIA CINETICA DEL GAS PERMETTE DI INTERPRETARE DUE FENOMENI MACROSCOPICI FONDAMENTALI: LA PRESSIONE ESERCITATA DA UNA MASSA DI GAS E LA SUA TEMPERATURA.

QUESTA TEORIA È VALIDA PER I GAS PERFETTI PERCHÉ:

- VOLUME DELLE PARTICELLE (COVOLUME) TRASCURABILE RISPETTO AL VOLUME DEL GAS
- FORZE INTERMOLECOLARI TRASCURABILI
- MOTO CAOTICO DELLE PARTICELLE, URTI RECIPROCI E CON LE PARETI DEL RECIPIENTE PERFETTAMENTE ELASTICI

LA PRESSIONE ESERCITATA SU UNA PARETE DEL CONTENITORE DEL GAS È L'EFFETTO DEGLI URTI SULLA PARETE DELLE PARTICELLE DEL GAS.

LA PRESSIONE DERIVA DALLA SOMMA DELLE VARIAZIONI DELLA QUANTITÀ DI MOTO DI UNA PARTICELLA DURANTE OGNI SINGOLO URTO SULLA PARETE.

LA PRESSIONE ESERCITATA DI UN GAS DIPENDE DALL'ENERGIA CINETICA MEDIA DELLE PARTICELLE CHE LO COMpongONO E DALLA CONCENTRAZIONE DEL GAS

L'ENERGIA CINETICA MEDIA È CORRELATA ALLA VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m v^2$$

LA DIPENDENZA È SOLO DALLA TEMPERATURA.

→ A PARITÀ DI TEMPERATURA L'ENERGIA CINETICA MEDIA È LA STESSA PER OGNI GAS.

UN AUMENTO DI TEMPERATURA, PROVOCANDO AUMENTO DELL'ENERGIA CINETICA DEL GAS, PROVOCA UNA DIMINUIZIONE DI SOLUBILITÀ PER EFFETTO DI ALLONTANAMENTO DELLE MOLECOLE GASSOSE DALLA FASE LIQUIDA.

$$\|p = k \chi\| \text{ DOVE } \chi \text{ È LA FRAZIONE MOLARE}$$

STATO LIQUIDO

L'ENERGIA DI LEGAME DI UN RETICOLO È SUPERATA DALL'ENERGIA TERMICA, LE MOLECOLE SI POSSONO MUOVERE L'UNA RISPETTO ALL'ALTRA RIMANENDO IN STRETTO CONTATTO.

NEI LIQUIDI PERSISTE UN ORDINE A LUNGA DISTANZA DI POCHI DIAMETRI MOLECOLARI

LA COMPRESSIBILITÀ DEI LIQUIDI È BASSA, PREVALE ALL'AUMENTARE DI p LA REPULSIONE TRA LE NUVOLE ELETTRONICHE DI ATOMI DIVERSI.

L'ABILITÀ DI UN LIQUIDO A TRASMETTERE UNA FORZA È LA BASE DEI FRENI IDRAULICI

VISCOSITÀ

GRANDEZZA FISICA CHE QUANTIFICA LA RESISTENZA DEI FLUIDI ALLO SCORRIMENTO, LA COESIONE INTERNA DEL FLUIDO.

IL VETRO PUÒ ESSERE INTERPRETATO COME UN FLUIDO AD ALTISSIMA VISCOSITÀ.

- DIPENDE DALLE FORZE ATTRATTIVE TRA LE MOLECOLE
- DIMINUISCE CON L'AUMENTARE DELLA T : L'AUMENTO DELL'ENERGIA CINETICA CONTRASTA LE FORZE DI ATTRAZIONE.

TENSIONE SUPERFICIALE

CIASCUNA MOLECOLA INTERNA ALLA MASSA DEL LIQUIDO È UGUALMENTE SOLLECITATA IN TUTTE LE DIREZIONI.

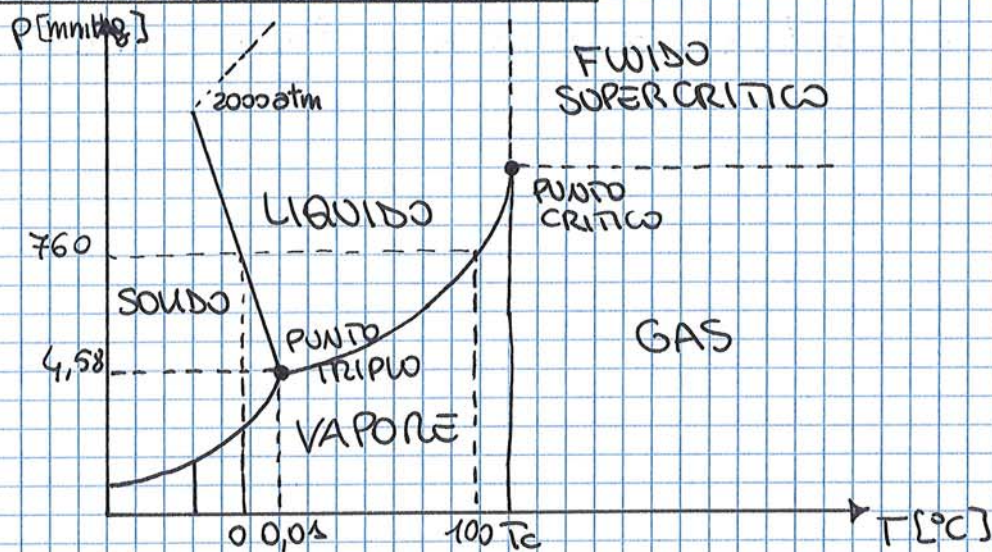
CIASCUNA MOLECOLA PRESENTE IN SUPERFICIE HA RISULTANTE NON NUOVA RIVOLTA VERSO IL BASSO.

◦ DIAGRAMMI DI STATO $p-T$

LE TRANSIZIONI DI STATO DELLE SOSTANZE POSSONO PERÒ AVVENIRE ANCHE A PRESSIONE VARIABILE

I DIAGRAMMI $p-T$ CONSENTONO DI CONOSCERE IN FUNZIONE DI p E T I CAMPI DI ESISTENZA DI CIASCUN STATO DI AGGREGAZIONE DELLA SPECIE CONSIDERATA E DI DEFINIRE LE CONDIZIONI DI T E p ALLE QUALI COESISTONO IN EQUILIBRIO PIÙ STATI DI AGGREGAZIONE DI TALE SPECIE.

◦ DIAGRAMMI DI STATO DELL'ACQUA

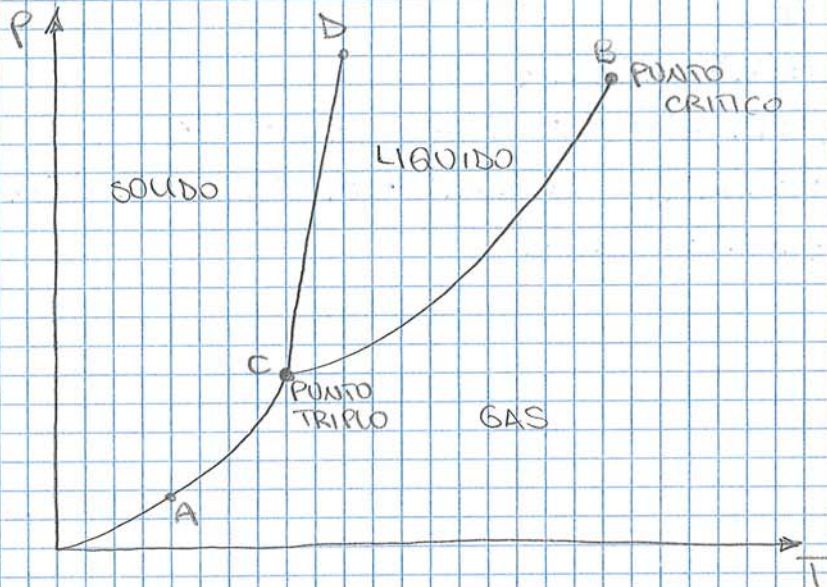


- LA LINEA SOLIDO/GAS RAPPRESENTA LA VARIAZIONE DELLA PRESSIONE DI SUBLIMAZIONE DEL GHIACCIO CON LA TEMPERATURA. LE COORDINATE DI CIASCUN PUNTO RAPPRESENTANO I VALORI DI PRESSIONE E TEMPERATURA AI QUALI IL SISTEMA COSTITUITO DA GHIACCIO E VAPORE SI TROVA IN EQUILIBRIO.
- LA LINEA LIQUIDO/GAS RAPPRESENTA LA VARIAZIONE DELLA PRESSIONE DI VAPORE DELL'ACQUA CON LA TEMPERATURA. LA LINEA TERMINA COL PUNTO CRITICO AL DI SOPRA DEL QUALE NON HA PIÙ SENSO LA DISTINZIONE LIQUIDO-VAPORE. AL DI SOPRA DELLA T_c NON È PIÙ POSSIBILE CONDENSARE IL GAS SEMPLICEMENTE AUMENTANDO LA PRESSIONE. UNA SPECIE GASSOSA SI DEFINISCE GAS AL DI SOPRA DI T_c E VAPORE AL DI SOTTO.
- LINEA SOLIDO-LIQUIDO RAPPRESENTA LA VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DI FUSIONE DEL GHIACCIO AL VARIARE DELLA

CHIMICA

12/11/2014

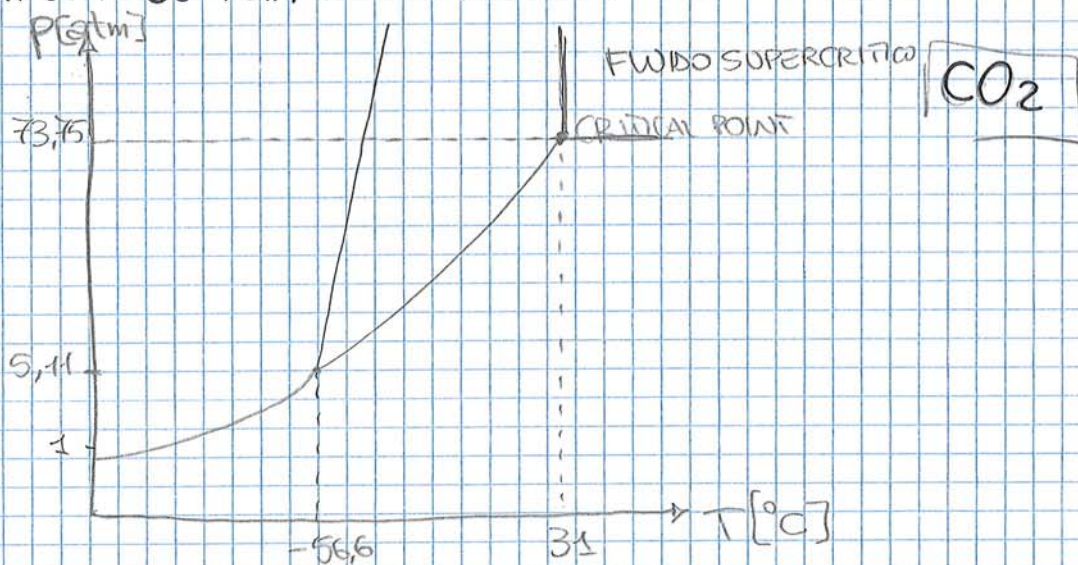
DIAGRAMMA DI STATO SOSTANZA PURA



I SOLIDI SONO SEMPRE PIÙ DENSI DEI LIQUIDI, QUINDI PER UN COMPOSTO CHIMICO CHE SI COMPORTA NORMALMENTE LA PENDENZA DELLA LINEA DI SOLIDUS È VERSO DX.

NEL PUNTO TRIPLO SI HA LA COESISTENZA DI SOLIDO, GAS E LIQUIDO NELE CONDIZIONI DI P_{PT} E T_{PT}

IL PUNTO CRITICO MI DICE CHE IN QUESTE CONDIZIONI IL SISTEMA NON PUÒ PASSARE ALLO STATO LIQUIDO PERCHÉ VI È TROPPO ENERGIA IMMAGAZZINATA



ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA IL BLOSSIDO DI CARBONIO SOLIDO SUBLIMA DIRETTAMENTE → GHIACCIO SECCO

LA NICOTINA È UN VASOCOSTRITTORE CHE DANNEGGIA IL SISTEMA VASODILATATORIO

SOLUZIONI → SISTEMI OMOGENEI COSTITUITI DA UN SOLVENTE E UNO O PIÙ SOLUTI

IL SOLVENTE È NELLA FASE LIQUIDA E IL SOLUTO PUÒ ESSERE IN QUALSIASI FASE

IL SIMILE SCIOLGUE IL SIMILE:

POLARE CON POLARE E VICEVERSA

MESCOLANDO SOLUTO CON SOLVENTE IL PRIMO EFFETTO CHE SI HA È LA VARIAZIONE DI TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE E CONGELAMENTO DEL SOLVENTE

IL SECONDO EFFETTO È LA SOLUBILITÀ

SOLUBILITÀ ↑ SE $T \uparrow$

QUANTITÀ ↑ DI SOLUTO CHE SI SCIOLGUE IN 1 L DI SOLVENTE

UN CASO CHE NON RISPETTA IL FATTO CHE $S \uparrow$ CON $T \uparrow$ È PER ESEMPIO IL $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ SOLFATO DI CERIO

LA VARIAZIONE DI SOLUBILITÀ CON T PERMETTE DI OTTENERE DUE SOLUZIONI SOPRASSATURE, CHE POI AL DIMINUIRE DI T FANNO PRECIPITARE IL SOLUTO.

QUESTO È USATO PER PURIFICARE DEI COMPOSTI CHE PRESENTANO DUE IMPUREZZE A LIVELLO INDUSTRIALE.

QUESTO DISCORSO VALE PER SOLIDI SCIOLTI IN UN LIQUIDO.

PER I GAS INVECE SE $T \uparrow$ LA SOLUBILITÀ ↓

QUINDI PER ESEMPIO LE ACQUE FREDE SONO PIÙ OSSIGENATE A DIFFERENZA DI QUELLE CALDE.

PER QUELLO CHE RIGUARDA LA PRESSIONE, NEL CASO DEI GAS LA SOLUBILITÀ AUMENTA CON L'AUMENTARE DELLA PRESSIONE.

NEL CASO SOLIDO-LIQUIDO LA PRESSIONE NON CENTRA NIENTE.

LE SOLUZIONI MOLTO DILUITE SONO SEMPRE CONSIDERATE SOLUZIONI IDEALI

LA LEGGE PUÒ ESSERE RAPPRESENTATA NEL SEGUENTE MODO:

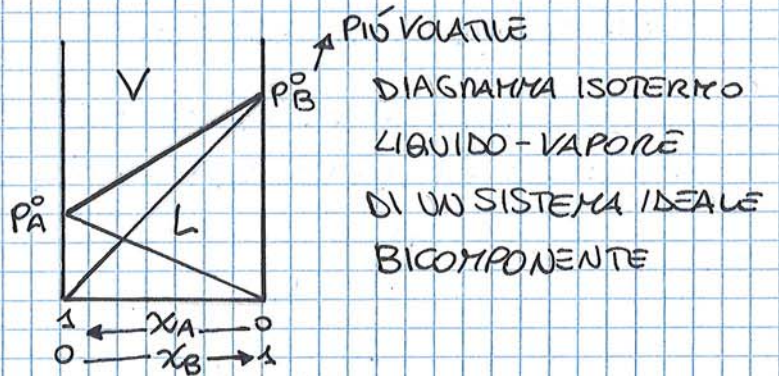
$$P_A = X_A P_A^{\circ}$$

$$P_B = X_B P_B^{\circ}$$

$$P_{TOT} = P_A + P_B = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

SOLUZIONE IDEALE

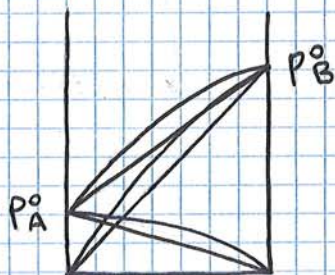
$$A-A = B-B = C-C$$



LA LEGGE DI RAULT MI PERMETTE DI PREVEDERE IN FUNZIONE DELLE FRAZIONI MOLARI QUALE È LA TENSIONE DI VAPORE.

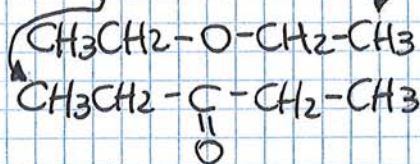
LE DEVIAZIONI DALL'IDEALITÀ POSSONO ESSERE:

POSITIVE



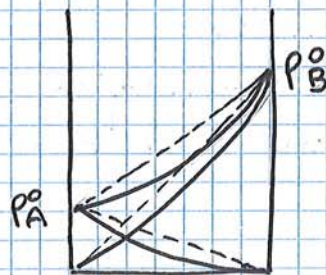
$$A-A < B-B = A-B$$

ESEMPIO ETERE DIETILICO
 E ACETONE



⇓
 EVAPORA DI PIÙ

NEGATIVE



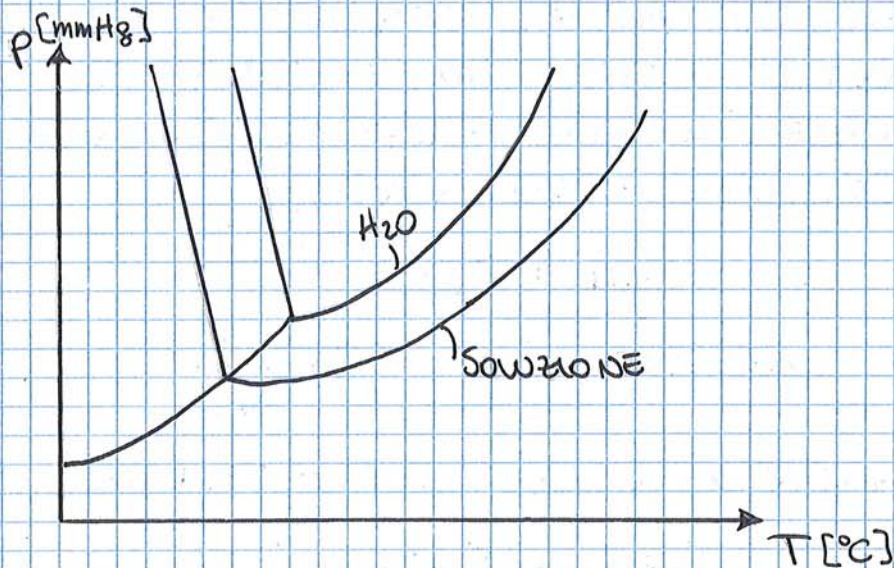
$$A-A > B-B = A-B$$

ESEMPIO ACIDO ACETICO
 E PIRIDINA

⇓
 EVAPORA DI MENO

UNA COSA CHE SI OSSERVA È CHE IL VAPORE IN EQUILIBRIO CON UNA MISCELA BINARIA DI DUE LIQUIDI VOLATILI È PIÙ RICCA DEL COMPONENTE PIÙ VOLATILE.

◦ DIAGRAMMA DI STATO DI SOLUZIONI ACQUOSE



SCIOLGENDO UN SOLUTO IN ACQUA SI PUÒ VEDERE CHE LA SOLUZIONE DIVENTA PIÙ STABILE.

- ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO ΔT_k
 RAPPRESENTA DI QUANTO SI DEVE ABBASSARE T , RISPETTO AL NORMALE PUNTO DI CONGELAMENTO AFFINCHÉ LA SOLUZIONE SI SOLIDIFICHI IN PRESENZA DI SOLUTO NON VOLATILI.

$$\Delta T_k = K_{oc} \cdot m \rightarrow \text{molalita'}$$

PER H₂O $K_{oc} = 1,85 \frac{^\circ\text{C Kg}}{\text{mol}}$

LE IMPLICAZIONI DI QUESTO SONO LE MISCELE FRIGORIFERE (GHIACCIO ISTANTANEO PER CONTUSIONI)

↓
 LE MISCELE FRIGORIFERE SONO FATTE DA H₂O DENTRO CUI SI SCIOLGUE UN SALE

ES.: ACQUA CON ~~#~~ NH₄NO₃ (NITRATO DI AMMONIO)

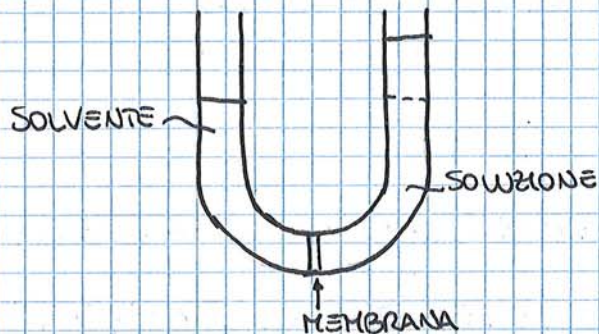
L'H₂O SCENDE ISTANTANEAMENTE DA 16°C A -6°C

- INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO ΔT_{eb}

IL PUNTO DI EBOLLIZIONE CORRISPONDE ALLA TEMPERATURA ALLA QUALE LA TENSIONE DI VAPORE EGUA LA PRESSIONE ESTERNA (P_{atm})

IL FLUSSO NETTO DI SOLVENTE PUÒ ESSERE CONTRASTATO
APPUCANDO UNA PRESSIONE AL COMPARTIMENTO A CONCENTRAZIONE
MAGGIORE.

SE LA PRESSIONE APPUCATA SUPERA LA PRESSIONE
OSMOTICA SI HA LA OSMOSI INVERSA.



AD UN CERTO PUNTO LA
PRESSIONE OSMOTICA
CONTRASTA IL PASSAGGIO
DEL SOLVENTE E IL FENOMENO
FINISCE.

LA PRESSIONE OSMOTICA HA UN' ESPRESSIONE DEL TIPO
DI QUELLE DEI GAS:

$$\pi V = nRT$$

↓
PRESSIONE OSMOTICA

UN'APPLICAZIONE DELLA PRESSIONE OSMOTICA È LA
FLEBOCLISI CHE SFUITA SOLUZIONI ISOTONICHE
PER LA SOMMINISTRAZIONE DI FARMACI NEL SANGUE

LE SOLUZIONI ISOTONICHE SONO ALLA STESSA PRESSIONE
OSMOTICA DEL PLASMA DEL SANGUE.

LE MEMBRANE USATE NELL'OSMOSI SONO IN POLIAMMIDE
E SI UTILIZZANO SIA PER DESALINIZZARE L'ACQUA
CHE PER LA RIMOZIONE DI METALLI PESANTI DI QUASI
TUTTE LE MOLECOLE INQUINANTI. → OSMOSI INVERSA

- CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI (CON LA CONCENTRAZIONE VARIA IL NUMERO DI COLLISIONI POSSIBILI).
- TEMPERATURA (CON T VARIA IL NUMERO DI URTI EFFICACI, DATO CHE CAMBIA L'ENERGIA CINETICA).
- CATALIZZATORI (FAVORO AUMENTARE LA VELOCITÀ)
 ↳ OFFRONO UN SITO SU CUI METTERSI ALLA MOLECOLA CHE REAGISCE.

CHIMICA

19/11/2014

• VELOCITÀ DI REAZIONE

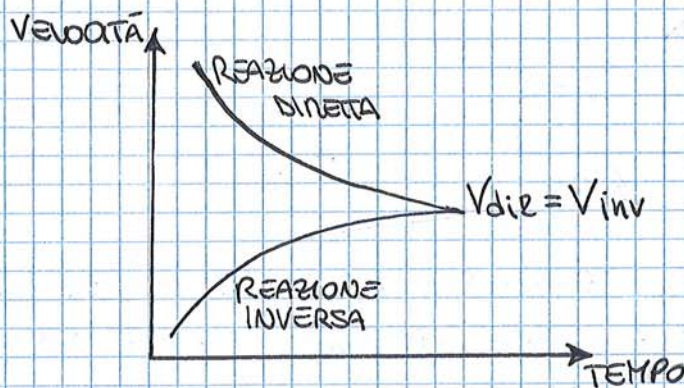
VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI UN COMPONENTE NEU'UNITÀ DI TEMPO

$$v = \left| \frac{dA}{dt} \right|$$

NEGATIVO PER UN REAGENTE,
POSITIVO PER UN PRODOTTO.

PER DETERMINARE LA VELOCITÀ SI FANNO DELLE PROVE SPERIMENTALI.

LA VELOCITÀ È UN PARAMETRO IMPORTANTE PERCHÉ A LIVELLO INDUSTRIALE SI POTREBBE CERCARE DI AUMENTARLA



SI EFFERDANO LE MISURE DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE ALL'INIZIO DELLA REAZIONE QUANDO IL CONTRIBUTO DELLA REAZIONE INVERSA È TRASCURABILE.

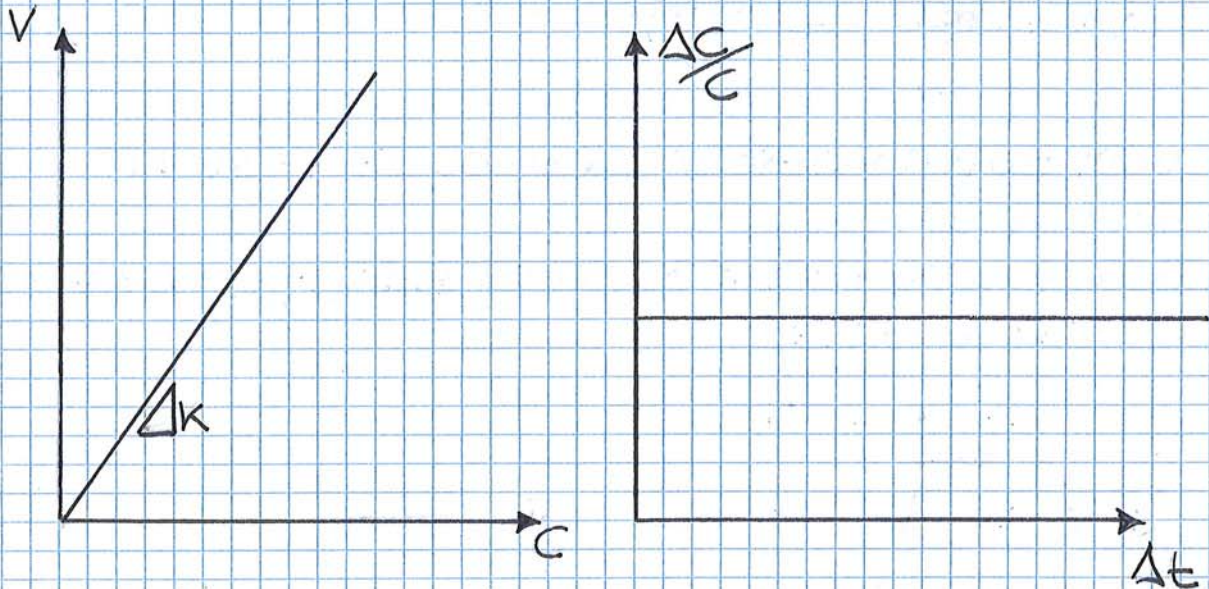
LE LEGGI DELLA VELOCITÀ SONO LEGGI SPERIMENTALI

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

PER UNA REAZIONE $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$v = k[A]^m[B]^n$$

È PROPORZIONALE AL PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI DI A E B ELEVATE RISPETTIVAMENTE A m E n



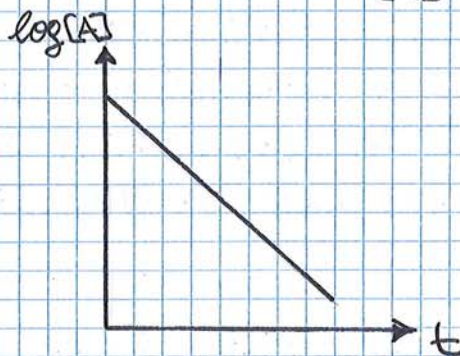
$\frac{\Delta C}{\Delta t}$ È LINEARE E COSTANTE RISPETTO AL TEMPO.

ESEMPIO:

$A \rightarrow$ PRODOTTI REAZIONE DI DECOMPOSIZIONE

$$V = k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{DA CUI} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k dt, \quad k = [\text{sec}^{-1}]$$

$$\log[A] = -kt$$



LA CONCENTRAZIONE INIZIALE È CALCOLABILE DALL'INTERCETTA CON LE ASCISSE

QUESTO MODELLO È UTILIZZATO PER LO STUDIO DEL DECADIMENTO DEGLI ISOTOPI RADIOATTIVI.

NELA VARIAZIONE DI VELOCITÀ SI UTILIZZA IL TEMPO DI DIMMEZZAMENTO $t_{1/2}$ CHE È IL TEMPO NECESSARIO PERCHÉ LA CONCENTRAZIONE INIZIALE DI UN REAGENTE SIA RIDOTTA A METÀ

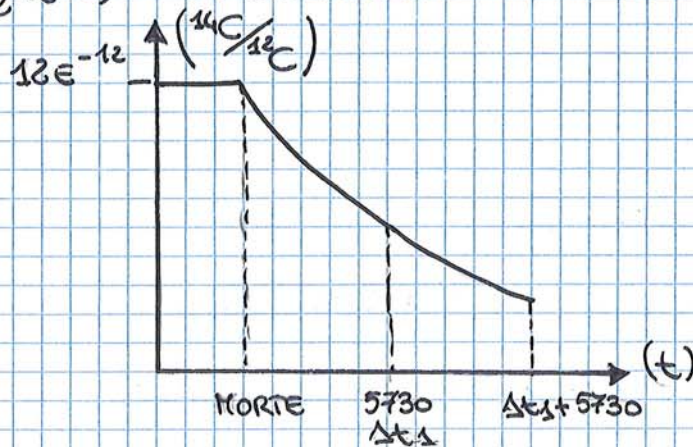
$$\log \frac{[A]}{[A_0]} = -k(t - t_0)$$

$$[A] = \frac{1}{2}[A_0] \quad \text{SOSTITUENDO SI HA} \quad \log \frac{1}{2} \frac{[A]}{[A]} = -kt_{1/2}$$

CON L'AMBIENTE PERCHÉ L'ORGANISMO NON SCAMBIA PIÙ.

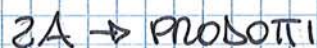
SI PUÒ DATARE DA 60000 A 200 ANNI PERCHÉ

$$t_{1/2} (^{14}\text{C}) = 5730 \text{ ANNI}$$



QUESTO FENOMENO È STATO ALTERATO SIA DALL'INCIDENTE DI CHERNOBIL SIA PER I TEST NUCLEARI CHE HANNO MANDATO DIVERSI ISOTOPi NELL'ATMOSFERA CHE HANNO ALTERATO IL RAPPORTO $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$

REAZIONE DEL 2° ORDINE



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

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad \text{INTEGRANDO SI HA } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

$$k = [s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot dm^3]$$

ANCHE QUESTA È DETERMINATA SPERIMENTALMENTE



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

LE CONCENTRAZIONI INIZIALI SONO DELLO STESSO ORDINE DI GRANDEZZA

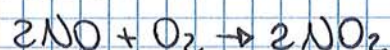
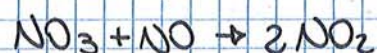
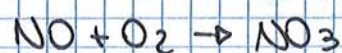
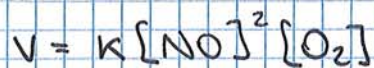
NON RARAMENTE QUESTI INTERMEDII SONO INSTABILI E NON RILEVABILI SPERIMENTALMENTE: SI PUÒ SOLO DEDURNE L'ESISTENZA DAL "MODELLO MECCANICISTICO" PROPOSTO. QUANDO SI PARLA PERÒ DI MECCANISMO DI REAZIONE, NON SI PUÒ PARLARE DI ORDINE DI REAZIONE, BENSÌ DI MOLECOLARITÀ, CHE INDICA IL NUMERO DI MOLECOLE COINVOLTO IN OGNI SINGOLO STADIO INTERMEDIO O PROCESSO ELEMENTARE IN CUI SI PENSA, MODELLISTICAMENTE DI SUDDIVIDERE IL PROCESSO TOTALE DI REAZIONE.

STADIO	REAZIONE	
MONOMOLECOLARE	$X \rightarrow S$	MOLECOLARITÀ SUPERIORI A 3 SONO ASSOLUTAMENTE IMPROBABILI DATO CHE È GIÀ IMPROBABILE UN UNTO TRIPLO
BIMOLECOLARE	$X+X \rightarrow S$	
	$X+Y \rightarrow S$	
TRIMOLECOLARE	$X+X+X \rightarrow S$	
	$X+X+Y \rightarrow S$	
	$X+Y+Z \rightarrow S$	

LA MOLECOLARITÀ NON È UN DATO SPERIMENTALE MA PIUTTOSTO UN CONCETTO TEORICO MEDIANTE IL QUALE VIENE PROPOSTO UNO STADIO DEL MECCANISMO DI REAZIONE.

SPESSE NON SI PUÒ MISURARE LA VELOCITÀ DI UNO STADIO ELEMENTARE: INFATTI DI SOLO MISURAMO LA VELOCITÀ GLOBALE DELLA REAZIONE CHE È SEMPRE CONDIZIONATA DALL'UNO STADIO PIÙ LENTO.

ES:



IL SECONDO STADIO È MOLTO PIÙ VELOCE DEL PRIMO INFATTI APPENA SI FORMA IL TRIOSSIDO ~~SI~~ REAGISCE COL MONOSSIDO PER DARE IL DISSIDO.

È UNA LEGGE SPERIMENTALE CHE RAPPRESENTA IL NUMERO DI PARTICELLE CHE POSSIEDONO UNA CERTA ENERGIA, IN FUNZIONE DELL'ENERGIA STESSA: AD OGNI VALORE DI ENERGIA (A UNA DATA T) CORRISPONDE UN NUMERO DI PARTICELLE DEFINITO CON QUELLA ENERGIA.

LE AREE SOTTOSE DALLE CURVE SONO UGUALI POICHÈ RAPPRESENTANO LO STESSO NUMERO DI MOLECOLE N .

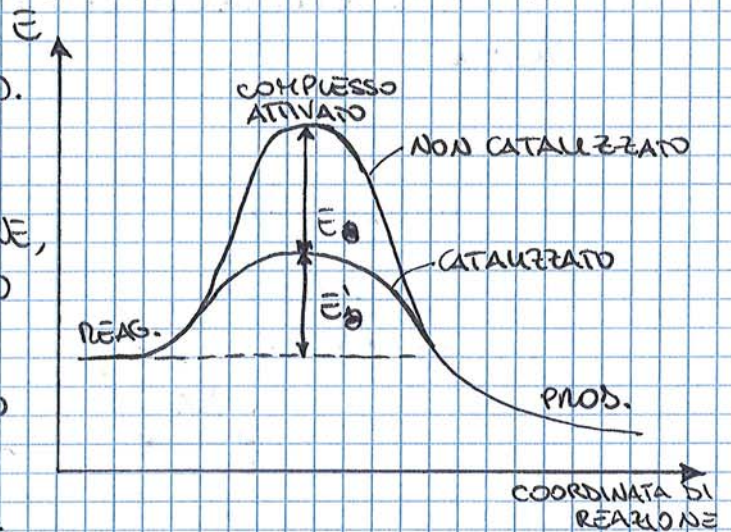
A $T_1 < T_2$ LA MAGGIOR PARTE DELLE MOLECOLE È DISTRIBUITA IN UN INTERVALLO PIÙ RIDOTTO DI E : POCHÉ MOLECOLE POTRANNO AVERE E SUFFICIENTE PER SUPERARE LA BARRIERA ~~ENERGETICA~~ ^{ENERGETICA}.
 ALL'AUMENTARE DELLA T (CURVA T_2) AUMENTA IL NUMERO DI MOLECOLE CON E SUFFICIENTE, PERCIÒ AUMENTA LA VELOCITÀ DI REAZIONE.

CATALIZZATORI

SONO SOSTANZE CHE AIUTANO LA REAZIONE A PROCEDERE, SENZA PRENDERNE PARTE.

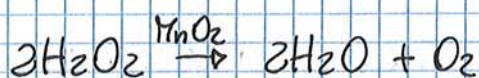
RIDUCONO E_a DEL PROCESSO.

I CATALIZZATORI AGISCONO SUL MECCANISMO DI REAZIONE, DANDO LUOGO A QUALCHE STADIO INTERMEDIO NUOVO O DIVERSO O ANCONA AD UNO STATO ATTIVATO DIVERSO AD ENERGIA MINORE DI QUELLO DELLA REAZIONE BASE.



IDROGENAZIONE DEGLI ALCENI IN PRESENZA DI CATALIZZATORE - PALLADIO.

DECOMPOSIZIONE DEL PEROSSIDO DI IDROGENO IN PRESENZA DI OSSIDO DI MANGANESE



L'EQUILIBRIO CHIMICO

CI SONO REAZIONI CHE RAGGIUNGONO UNO STATO DI EQUILIBRIO.



ALL'EQUILIBRIO SARANNO PRESENTI TUTTI I COMPONENTI, OGNUNO CON UNA CONCENTRAZIONE CHE NON CAMBIA NEL TEMPO.

(SE NON CAMBIANO I PARAMETRI: PRESSIONE p , NUMERO DI MOL n_i , TEMPERATURA T)

- EQUILIBRIO DINAMICO

È RAGGIUNTO QUANDO LA VELOCITÀ DELLA REAZIONE DIRETTA È UGUALE A QUELLA DELLA REAZIONE INVERSA.

LA REAZIONE DIRETTA E INVERSA CONTINUANO AD AVVENIRE MA SENZA MODIFICARE LE CONCENTRAZIONI DELLE SPECIE PRESENTI.

- LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA

POICHÉ ALL'EQUILIBRIO LE CONCENTRAZIONI DEI COMPONENTI SONO COSTANTI, SARÀ COSTANTE ANCHE UN LORO RAPPORTO



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

LA COSTANTE K_c È CHIAMATA COSTANTE DI EQUILIBRIO ED È UNA COSTANTE TERMODINAMICA.

DI PENDE SOLO DALLE SOSTANZE IN EQUILIBRIO E DALLA T DEL SISTEMA.

VIENE ESPRESSA MEDIANTE LE CONCENTRAZIONI $\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$

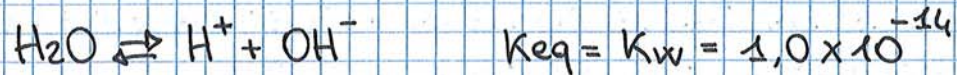
K_c DI PENDE ESCLUSIVAMENTE DA T E NON DALLE CONCENTRAZIONI INIZIALI DEI REAGENTI (O DEI PRODOTTI).

$K \gg 1 \Rightarrow$ REAZIONE SPOSTATA A DESTRA

$K \approx 1 \Rightarrow$ REAZIONE DI EQUILIBRIO

$K \ll 1 \Rightarrow$ REAZIONE SPOSTATA A SINISTRA

DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA

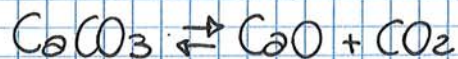


- PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE O PRINCIPIO DI LE CHATELIER
SE, QUANDO IL SISTEMA È IN EQUILIBRIO, SI CERCA DI MODIFICARE QUALCOSA DALL'ESTERNO, IL SISTEMA REAGISCE CERCANDO DI MINIMIZZARE L'EFFETTO PROVOCATO. LA POSIZIONE DI EQUILIBRIO SI SPOSTA NELLA CONDIZIONE CHE TENDE A RISTABILIRE LE CONDIZIONI INIZIALI.

→ NEGLI EQUILIBRI IN SISTEMI OMOGENEI, OCCORRE TENER CONTO DI TUTTI I COMPONENTI

→ NEI SISTEMI ETEROGENEI SI CONSIDERA CHE I COMPONENTI IN FASE ~~CONDENSATA~~ CONDENSATA (SOLIDA O LIQUIDA) ABBIANO "ATTIVITÀ" COSTANTE, PERCIÒ QUESTA ATTIVITÀ PUÒ VENIRE CONGIUNTA NELLA K DI EQUILIBRIO.

EQUILIBRIO ETEROGENEO



$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

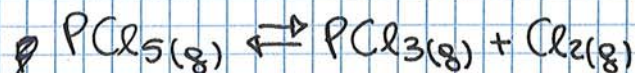
LE "ATTIVITÀ" DI CaCO_3 E DI CaO , ESSENDO SOLIDI (E PARCHÉ PRESENTI) SONO COSTANTI.



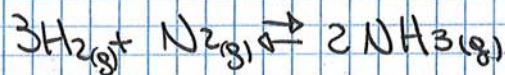
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$

REAZIONI DI DISSOCIAZIONE

GRADO DI DISSOCIAZIONE: RAPPORTO TRA NUMERO DI MOLECOLE DISSOCIATE E NUMERO DI MOLECOLE INIZIALI



$$K_p = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x^2}{1-x}$$



4 mol

2 mol

 $p >$ $p <$

MAGGIOR NUMERO DI MOLECOLE IN FASE GASSOSA

→ MAGGIOR PRESSIONE

LA PRESSIONE ALL'EQUILIBRIO PUÒ ESSERE VARIATA IN MODI DIVERSI.

• AUMENTO DELLA P_{N_2}

⇒ L'EQUILIBRIO SI SPOSTA VERSO DX →

⇒ IL SISTEMA FAVORISCE LA REAZIONE DIRETTA PER RIDURRE LA PRESSIONE

• AGGIUNGENDO UN GAS INERTE

⇒ CIÒ HA L'EFFETTO DI AUMENTARE LA PRESSIONE TOTALE, MENTRE LE PRESSIONI TOTALI DI REAGENTI E PRODOTTI RIMANGONO LE STESSA

⇒ L'AGGIUNTA DI UN GAS INERTE NON HA ALCUN EFFETTO SULL'EQUILIBRIO.

• MODIFICANDO IL VOLUME

- RIDUCENDO IL VOLUME

⇒ AUMENTA LA PRESSIONE

⇒ L'EQUILIBRIO SI SPOSTA VERSO DX →

⇒ IL SISTEMA FAVORISCE LA REAZIONE DIRETTA, CIÒ È LA REAZIONE CHE PORTA ALLA FORMAZIONE DI UN MINOR NUMERO DI MOLE GASSOSE.

ALTERAZIONE DELLA TEMPERATURA

• REAZIONE ESOTERMICA: CHE SVILUPPA CALORE VERSO L'ESTERNO

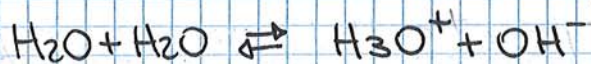
- AUMENTO DI T

⇒ SPOSTAMENTO EQUILIBRIO A SX ←

⇒ DIMINUIZIONE DI K_{eq}

EQUILIBRIO IN SOLUZIONE ACQUOSA

24/11/2014

DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}$$

PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

REAZIONE DI EQUILIBRIO SPOSTATA A SINISTRA
A 25°C

NELLA SOLUZIONE ABBIAMO UNA CONTINUA ROTAZIONE E UN
GENERARSI DI LEGAMI IDROGENO → SITUAZIONE DINAMICA

VEDIAMO SE AGGIUNGENDO QUALCOSA ALL'ACQUA L'EQUILIBRIO
SI SPOSTA IN QUALCHE MODO.

DAL VALORE DELLA COSTANTE POSSIAMO CAPIRE CHE LA REAZIONE
AVVIENE IN MANIERA MOLTO LIMITATA.

SE SI CALCOLASSERO LE CONCENTRAZIONI DI $[\text{H}_3\text{O}^+]$ O $[\text{OH}^-]$
IN BASE A K_w SI PUÒ VEDERE COME QUESTE POSSONO
ESSERE INTESE NEL pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 7 \rightarrow \text{p}K_w(25^\circ\text{C}) = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

ACIDI E BASI

UN ACIDO È UNA SOSTANZA CHE DISSOCIANDOSI RILASCI
IONI H^+ $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

UNA BASE È UNA SOSTANZA CHE DISSOCIANDOSI LIBERA
IONI OH^- $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$

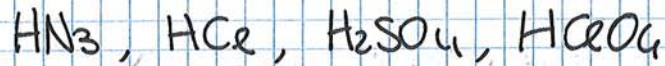
QUESTE SONO LE DEFINIZIONI DI ACIDO E BASE FORNITE
DA ARRHENIUS.

È UNA DEFINIZIONE CHE CI INDICA IN FORMOLA SE UNA
SOSTANZA È UN ACIDO O UNA BASE.

ACIDI E BASI FORTI

QUANDO SI HA A CHE FARE CON SOSTANZE CHE SONO ELETTRONICAMENTE FORTI, LE REAZIONI SONO COMPLETAMENTE SPOSTATE VERSO DESTRA.

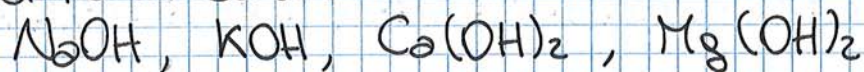
GLI ACIDI FORTI SONO QUELLE PER CUI LA DISSOCIAZIONE È COMPLETA



L'ACIDO FORTE È IN GRADO DI RILASCIARE FACILMENTE LO IONE H^+ .

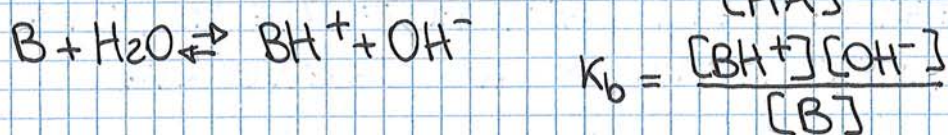
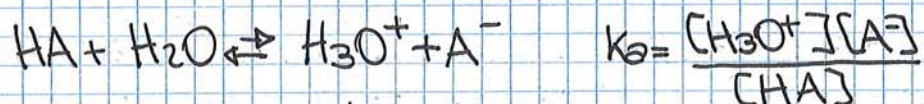
PER VALUTARE LA FORZA DI UN ACIDO DEVO CONSIDERARE QUANTO L'ATOMO CENTRALE DELLA FORMULA ATTRA GA ELETTRONI.

LE BASI FORTI SONO:



ACIDI E BASI DEBOLI

LA REAZIONE DI DISSOCIAZIONE È PARZIALE ED È REGOLATA DALLA COSTANTE DI DISSOCIAZIONE.



TANTO PIÙ ALTO È K , TANTO PIÙ L'EQUILIBRIO È SPOSTATO VERSO DESTRA.

UN ACIDO DEBOLE È L'ACIDO ACETICO



UNA BASE DEBOLE È L'AMMONIACA



UN COMPOSTO PUÒ ESSERE MOLTO SOLUBILE MA DISSOCIARSI SOLO PARZIALMENTE CH_3COOH SI DISSOCIA SOLO AL 5%

- SOLFURI (S^{2-})
- CARBONATI (CO_3^{2-})
- FOSFATI (PO_4^{3-}) ← SAI POCO SOLUBILI
- OSSALATI ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
- AgX , Hg_2X_2 , PbX_2 CON $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-

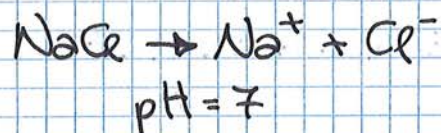
SE IO AGGIUNGO ALL'ACQUA UN ACIDO HO UNA VARIAZIONE DI pH CHE SI ABBASSA.

SE VI AGGIUNGO UN SALE NON SO COSA SUCCEDERÀ AL pH MA HO IDROLISI:

IDROLISI

- I SAI SI DISSOCIANO COMPLETAMENTE
- GLI IONI REAGISCONO CON LE MOLECOLE D'ACQUA SECONDO LE REAZIONI ACIDO-BASE
- AVVIENE IL FENOMENO DELL'IDROLISI CON CONSEGUENZE SUL pH.

→ SALE DI UN ACIDO FORTE E DI UNA BASE FORTE



NON SI STABILISCONO EQUILIBRI DI IDROLISI

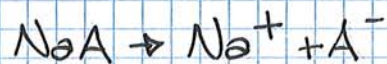
IL pH PUÒ VARIARE SE DISTURBO L'EQUILIBRIO DI DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA.

IN QUESTO CASO SI FORMANO NaOH E HCl IN ACQUA CHE SONO UNA BASE FORTE E UN ACIDO FORTE E CHE QUINDI SI DISSOCIANO SUBITO NEI LORO IONI.

SOLUZIONI TAMPONE

SONO SOLUZIONI IN CUI IL pH RIMANE SOSTANZIALMENTE INVARIATO POICHÉ VENGONO AGGIUNTE PICCOLE QUANTITÀ DI UN ACIDO DEBOLE E DI UNA BASE DEBOLE.

UNA TAMPONE È UNA SOLUZIONE IN CUI UN ACIDO DEBOLE SI DISSOCIA IN PRESENZA DI UN SUO SALE



SE AUMENTO LA CONCENTRAZIONE DI $[H_3O^+]$ AL pH NON SUCCEDDE NIENTE POICHÉ HO A^- IN ECCESSO IN QUESTA SOLUZIONE E QUINDI ANCHE SE PERTURBO DI POCO L'EQUILIBRIO LA VARIAZIONE IN SCALA LOGARITMICA NON È RILEVANTE TENDENDO A ZERO.

CHIMICA

26/11/2024

ESERCIZIO 2:

IN UN RECIPIENTE DEL VOLUME DI 1 L ALLA TEMPERATURA DI 540,0 K SONO STATE INTRODOTTE 0,500 mol DI PCl_5 . AVVIENE LA REAZIONE



AL RAGGIUNGIMENTO DELL'EQUILIBRIO TROVIAMO CHE SONO PRESENTI 0,342 mol DI PCl_5 , 0,158 mol DI PCl_3 , 0,158 mol DI Cl_2 . CALCOLARE K_c E K_p

1L	PCl_5	PCl_3	Cl_2
I	0,500	/	/
E	0,342	0,158	0,158

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 7,2 \times 10^{-2}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta} = 3,23$$

CHIMICA

3/12/2014

ELETTROCHIMICA

CON LE REAZIONI ELETTROCHIMICHE SI PUÒ PRODURRE ENERGIA DA REAZIONI SPONTANEE DI OSSIDO-RIDUZIONE.

UTILIZZANDO QUELLE NON SPONTANEE INVECE SI POSSONO RICOPRIRE OGGETTI CON DEL METALLO → GALVANICHE.

GALVANI → PRIMO ELETTROCHIMICO

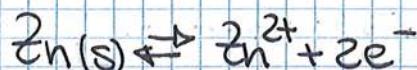
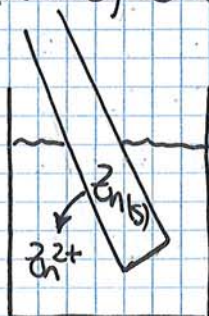
L'ELETTROCHIMICA RIGUARDA DEI PROCESSI CHE COINVOLGONO IL TRASFERIMENTO DI ELETTRONI.

- TRASFORMAZIONI CHIMICHE PRODOTTE DAL PASSAGGIO DI ELETTRICITÀ.
- PRODUZIONE / IMMAGAZZINAMENTO DI ELETTRICITÀ PER MEZZO DI REAZIONI.

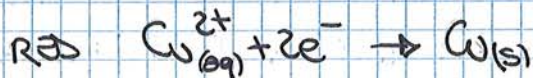
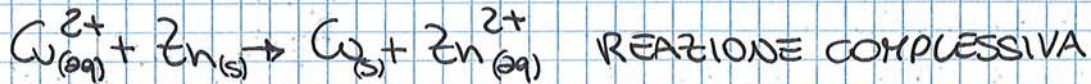
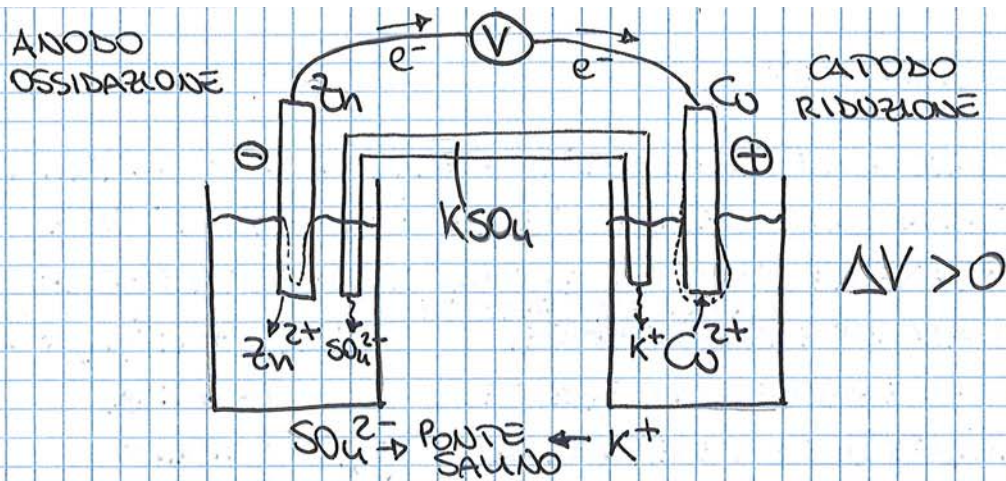
L'ELETTROCHIMICA FORNISCE I MEZZI PER INDAGARE FENOMENI QUALI:

- CORROSIONE DEI METALLI → SPONTANEO
- RAFFINAZIONE DEI METALLI → NON SPONTANEO
- REAZIONI BIOCHIMICHE (FOTOSINTESI, RESPIRAZIONE, CELLULE, TRASMISSIONE DEGLI IMPULSI NERVOSI).

L'ELETTROCHIMICA È LO STUDIO DELLE REAZIONI NELLE QUALI PARTICELLE CARICHE (IONI O e^-) ATTRAVERSANO L'INTERFACCIA TRA DUE FASI, UNA FASE METALLICA (ELETTRODO) E UNA SOLUZIONE CONDUTTRICE (ELETTROLITA).



SI STABILISCE UN EQUILIBRIO TRA L'ELETTRODO E LA SOLUZIONE O MEGLIO TRA LA LAMINA DI METALLO E GLI IONI IN SOLUZIONE.



SE LA REAZIONE È SPONTANEA GLI ELETTRONI HANNO LA TENDENZA AD ANDARE DALLO ZINCO AL RAME.

SE VI È SOLO UN COLLEGAMENTO TRA I DUE ELETTRODI IL SISTEMA MUOVE COSÌ.

BISOGNA QUINDI CREARE UN COLLEGAMENTO TRA LE DUE CELLE, CIOÈ IL PONTE SALINO.

QUESTO HA L'EFFETTO DI RIEQUILIBRIARE LE SOLUZIONI E IMPEDIRNE IL MESCOLOAMENTO.

IL RAME È IL CATODO E AUMENTA LE DIMENSIONI, LO ZINCO È L'ANODO E SI SCIOLVE.

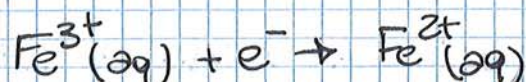
IN TEORIA LA PILA FUNZIONA FINCHÉ NON HA CONSUMATO UNO DEI DUE ELETTRODI.

⊖ ANODO → ELETTRODO AL QUALE AVVIENE L'OSSIDAZIONE

⊕ CATODO → ELETTRODO AL QUALE AVVIENE LA RIDUZIONE

ELETTRODO INERTE

È BASATO SU UNA BARRA DI METALLO INERTE (TIPO PLATINO) IMMERSO IN UNA SOLUZIONE CONTENENTE DUE IONI LEGATI DALLA SEMIREAZIONE



IL LAVORO NECESSARIO A SPOSTARE UNA CARICA ELETTRICA Q ATTRAVERSO UN CONDUTTORE AI CUI CAPI VI SIA UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE ΔV È:

$$W_{el} = Q \cdot \Delta V$$

LA CORRENTE ELETTRICA CHE PASSA NEL CONDUTTORE È DEFINITA COME:

$$i = \frac{Q}{t} = [A] \quad Q = i \cdot t = [C]$$

$$\Rightarrow W_{el} = i \cdot t \cdot \Delta V = [J]$$

SI DEFINISCE FARADAY LA QUANTITÀ DI CARICA PORTATA DA UNA MOLE DI ELETTRONI

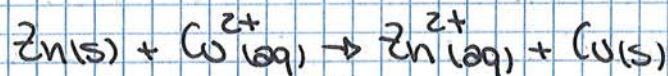
$$1F = N_A \cdot e = 6,022 \times 10^{23} \times 1,60 \times 10^{-19} = 96500 \text{ C}$$

IL LAVORO MASSIMO CHE UNA CELLA PUÒ FORNIRE PER MOLE DI REAGENTI È:

$$W_{el} = -n F E_{\text{cella}}$$

NUMERO DI ELETTRONI TRASFERITI NELLA REAZIONE TOTALE BILANCIATA.

PER LA PILA BASATA SULLA REAZIONE:



IN CONDIZIONI IN CUI LA fem È 1,10V, DA UNA REAZIONE DI 1 mol di Zn E 1 mol di Cu SI OTTENE

$$W_{el} = -n F E_{\text{cella}} = -2 \cdot 96500 \text{ C} \cdot 1,10 \text{ V} = -2,12 \times 10^5 \text{ J}$$

LA fem DI UNA CELLA RAPPRESENTA UNA MISURA QUANTITATIVA DELLA TENDENZA DEI REAGENTI A FORMARE PRODOTTI.

LA fem RAPPRESENTA LA FORZA MOTTRICE DELLA REAZIONE CHIMICA CHE AVVIENE NELLA CELLA.

LA fem DI UNA CELLA VOLTAICA È CARATTERISTICA PER OGNI CELLA CIOÈ PER OGNI REAZIONE REDOX. DIPENDE ANCHE DALLE CONCENTRAZIONI DELLE SPECIE E DA T.

fem STANDARD $\rightarrow E_{\text{cella}}^{\circ}$ DI CELLA VOLTAICA

PER POTER CONFRONTARE LE fem DI DIVERSE CELLE E COSTRUIRE DELLE TABELLE DI DATI ELETTROCHIMICI CI SI RIFERISCE A DELLE CONDIZIONI STANDARD.

DI ELETTRODO SOLO ASSEGNANDO IL VALORE ZERO AD UN ELETTRODO DI RIFERIMENTO E MISURANDO LA DIFFERENZA DI POTENZIALE CHE SI CREA TRA QUESTO ELETTRODO E TUTTI GLI ALTRI ELETTRODI.

PER CONVENZIONE L'ELETTRODO DI RIFERIMENTO È L'ELETTRODO STANDARD DI IDROGENO, CON CONCENTRAZIONE DEGLI IONI $H^+ = 1M$, PRESSIONE PARZIALE DI $H_2 = 1 \text{ atm}$ A $25^\circ C$.

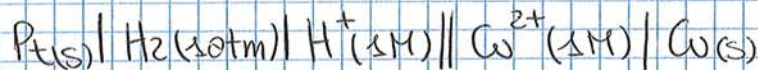
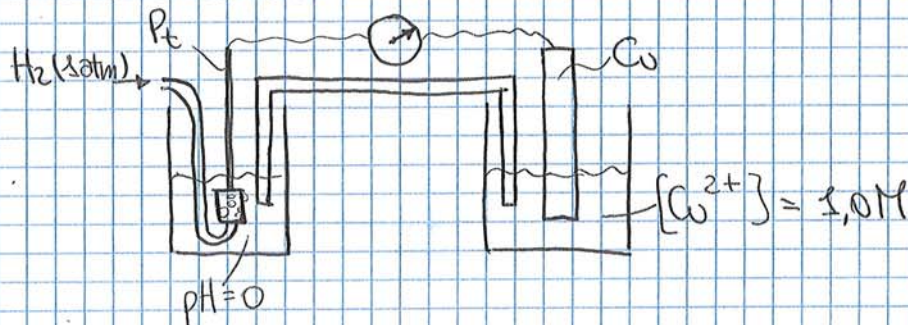
PER OTTENERE IL VALORE DI E° PER UN ELETTRODO SI COSTRUISCE UNA PILA ACCOPPIANDO TALE ELETTRODO IN CONDIZIONI STANDARD ALL'ELETTRODO STANDARD AD IDROGENO E SI MISURA IL VALORE DI E_{cella}° .

SE IN TALE PILA L'ELETTRODO DA CARATTERIZZARE SOBISCE UNA RIDUZIONE

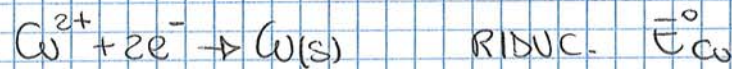
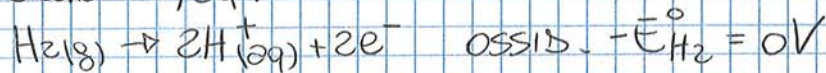
NE SI HA: $E^\circ = E_{\text{cella}}^\circ$

ALTRIMENTI $E^\circ = -E_{\text{cella}}^\circ$

ES: ELETTRODO DI RAME



$$E_{\text{cella}}^\circ = 0,34V$$



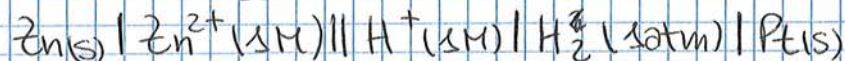
DA CUI

$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{Cu}^\circ - E_{H_2}^\circ \Rightarrow 0,34 = E_{Cu}^\circ - 0$$

$$\Rightarrow E_{Cu}^\circ = +0,34V$$

↑
CATODO

PER L'ELETTRODO DI ZINCO SI AVREBBE



$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{H_2}^\circ - E_{Zn}^\circ \Rightarrow 0,76 = 0 - E_{Zn}^\circ$$

$$= E_{Zn}^\circ = -0,76V$$

↑
ANODO

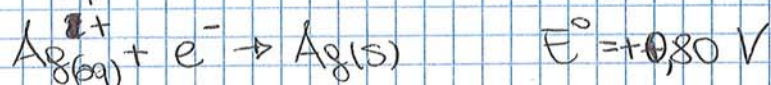
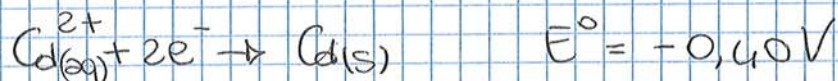
IL POTENZIALE DI RIDUZIONE MISURA LA TENDENZA DI UNA SPECIE A RIDURSI E RIPORTANDO IN UNA TABELLA I POTENZIALI DI RIDUZIONE, SI OTTIENE UNA SCALA RELATIVA ALLA TENDENZA ALLA RIDUZIONE DELLE VARIE SPECIE.

LE TABELLE DI POTENZIALI STANDARD DI ELETTRODO SONO UTILI PERCHÉ PERMETTONO DI RICEVERE LE f_{em} STANDARD DI TUTTE LE CELLE COSTITUITE DALLE POSSIBILI COMBINAZIONI DI ELETTRODI ELENCATI.

f_{em} DI CELLA DAI POTENZIALI DI ELETTRODO

LA f_{em} DI UNA CELLA VOLTAICA COSTITUITA DA DUE ELETTRODI STANDARD PUÒ ESSERE IMMEDIATAMENTE CALCOLATA NOTI I VALORI DEI DUE POTENZIALI STANDARD DI ELETTRODO -

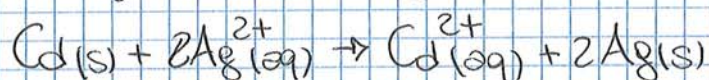
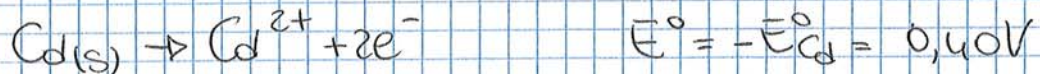
CONSIDERIAMO UNA CELLA COSTITUITA DA UN ELETTRODO STANDARD DI CADMIO ED UNO DI ARGENTO I CUI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE SONO:



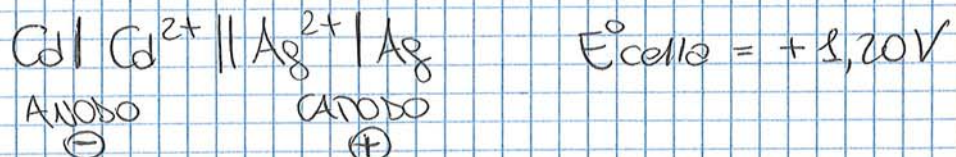
DAL CONFRONTO FRA I DUE VALORI SI VEDE CHE IL POTENZIALE DI RIDUZIONE MINORE È QUELLO DEL Cd.

SARÀ QUINDI L'Ag A RIDURSI MENTRE L'ALTRA SEMIREAZIONE SI INVERTE E PROCEDE COME OSSIDAZIONE.

PER OTTENERE LA REAZIONE GLOBALE DI CELLA SI DEVE MOLTIPLICARE LA SECONDA REAZIONE PER 2 E SOMMARLE



$$E^\circ_{cella} = E^\circ_{Ag} + (-E^\circ_{Cd}) = +1,20V$$

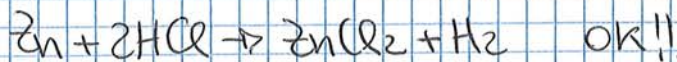
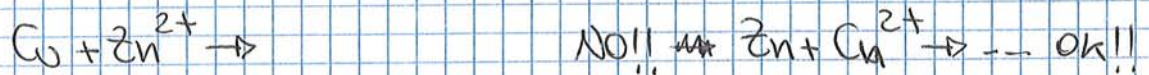
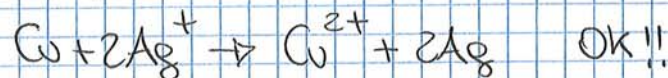


LA REAZIONE DI CELLA CORRISPONDE ALLA TENDENZA SPONTANEA DELLE DUE SOLUZIONI AD EQUILIBRANSI.

IL POTENZIALE STANDARD DI CELLA E°_{cella} È ZERO, E CON L'EQUAZIONE DI NERNST SI RICAVALA:

$$E_{\text{cella}} = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q = 0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{0,01}{1} = 0,12V$$

LA SERIE ELETTROCHIMICA SERVE PER PREVEDERE LA DIREZIONE DELLE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE.



$$\left. \begin{array}{l} E^\circ_{Zn} = -0,76V \\ E^\circ_{Cu} = +0,34V \\ E^\circ_{H_2} = 0,00V \end{array} \right\}$$

ELETTROLISI

UNA CELLA ELETTROLITICA È UNA CELLA NEVA QUALE UNA CORRENTE FA AVVENIRE UNA REAZIONE CHIMICA CHE ALTROMENTI NON AVVENIREBBE IN QUANTO NON SPONTANEA.

IL PROCESSO CHE AVVIENE IN UNA CELLA ELETTROLITICA È DETTO ELETTROLISI.

- CONVENZIONI PER CELLA GALVANICA E CELLA ELETTROLITICA

	ANODO	CATODO
C.G.	\ominus (OSSIDAZ.)	\oplus (RIDUZ.)
C.E.	\oplus (OSSIDAZ.)	\ominus (RIDUZ.)

L'ELETTROLISI È UN PROCESSO UTILE PER LA PREPARAZIONE DI ALCUNI ELEMENTI FORTEMENTE RIDUCENTI DIFFICILMENTE OTTENIBILI PER VIA CHIMICA, QUALI:

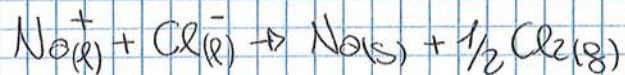
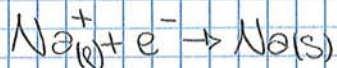
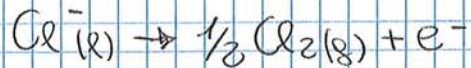
ELETTRICA (BATTERIA).

ALL'ELETTRODO CONNESSO AL POLO POSITIVO DELLA BATTERIA SI HA LA SEMIREAZIONE DI OSSIDAZIONE DEL Cl^-



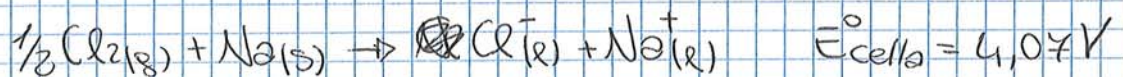
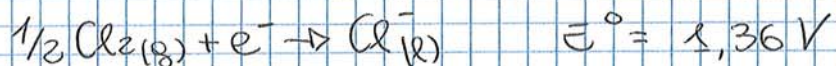
ALL'ELETTRODO NEGATIVO SI HA LA RIDUZIONE DELL' Na^+

LA REAZIONE GLOBALE CHE AVVIENE NELLA CELLA ELETTRONICA È:



ED HA DIREZIONE OPPOSTA RISPETTO ALLA REAZIONE SPONTANEA

AFFINCHÉ TALE ELETTRONISI POSSA AVVENIRE, LA DIFFERENZA DI POTENZIALE DELLA BATTERIA DEVE ESSERE SUPERIORE (ED OPPOSTA) ALLA f_{em} DELLA CELLA VOLTICA CORRISPONDENTE ALLA REAZIONE SPONTANEA, CIOÈ:



IN REALTÀ QUESTI VALORI SI RIFERISCONO A CONDIZIONI STANDARD $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ IN SOLUZIONE ACQUOSA E NON A Na^+ E Cl^- UQUIDI, PERCUI SONO SOLO UNA GROSSOLANA APPROSSIMAZIONE.

ELETTRONISI DI SOLUZIONI ACQUOSE

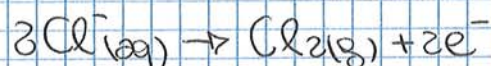
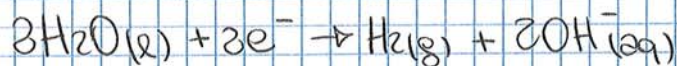
NEL CASO DI ELETTRONISI DI SOLUZIONI ACQUOSE DI UN SALE DISCIOLTO IN ACQUA LA SITUAZIONE È COMPLICATA DAL FATTO CHE BISOGNA CONSIDERARE ANCHE LE POSSIBILI REAZIONI CHE COINVOLGONO, AD ENTRAMBI GLI ELETTRODI, L'ACQUA

IN CONDIZIONI STANDARD CI SI ASPETTAREBBE L'OSSIDAZIONE DELL'OSSIGENO DALL'ACQUA MA LA PICCOLA DIFFERENZA DI POTENZIALE PUÒ ESSERE ANNULLATA DA DIFFERENZE DI CONCENTRAZIONE.

IN PARTICOLARE È POSSIBILE VEDERE CHE:

- PER CONCENTRAZIONI ELEVATE DI Cl^- AVVIENE L'OSSIDAZIONE DEL Cl^- .
- PER CONCENTRAZIONI BASTANTE SI ~~ossida~~ ^{OSSIDA} L' H_2O COME PREVISTO SULLA BASE DEL CONFRONTO DEI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE.

• PROCESSO INDUSTRIALE PER LA PRODUZIONE DI CLORO E SODA



POICHÉ IL CATIONE PRESENTE È Na^+ , DALLA EVAPORAZIONE DELLA SOLUZIONE ~~OPPO~~ CATTODICA SI OTTENE IDROSSIDO DI SODIO NaOH .

ASPETTI QUANTITATIVI DELL'ELETTROLISI

I CALCOLI STECHIOMETRICI DELL'ELETTROLISI SONO BASATI SUL FATTO CHE PER PRODURRE AD UN ELETTRODO UN NUMERO DI MOLE DI UNA SOSTANZA PARI AL COEFFICIENTE STECHIOMETRICO NELLA SEMIREAZIONE CORRISPONDENTE IN CUI SONO IN GIOCO n ELETTRONI, SONO NECESSARI n MOLE DI ELETTRONI E QUINDI UNA CARICA DI nF COULOMBS DOVE F È IL NUMERO DI FARADAY (96500 C).

LA CARICA ELEMENTARE È $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

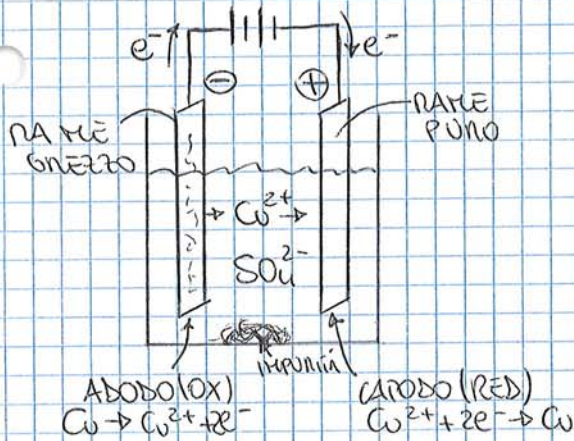
UNA MOLE CONTIENE $6,022 \times 10^{23}$ UNITÀ

⇒ PER DEPOSITARE UNA MOLE DI METALLO MONOVALENTE

OCCORRERÀ UNA QUANTITÀ DI ELETTRICITÀ = 1 mol di $\text{e}^- \approx 96500 \text{ C}$

$$1F = 96500 \text{ C}$$

RAFFINAZIONE DEL RAME



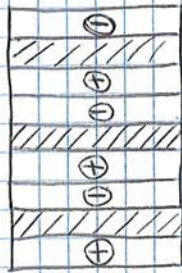
DURANTE TALE PROCESSO, IL METALLO IMPURO FUNGE DA ANODO; SOTTO L'AZIONE DI UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE FORNITA DALL'ESTERNO, IL METALLO PASSA IN UNA SOLUZIONE ELETTROLITICA SOTTO FORMA DI IONI, E QUINDI GLI IONI DEL METALLO SI DEPOSITANO AL CATODO, MENTRE LE IMPUREZZE PRECIPITANO SOTTO FORMA DI "FANGHI ANODICI" (NOBILTÀ MAGGIORE DEL METALLO DA RAFFINARE) OPPURE RIMANGONO IN SOLUZIONE (NOBILTÀ MINORE DEL METALLO DA RAFFINARE).

PRODUZIONE DI ENERGIA

- PILE (NON RICARICABILI): BATTERIE PRIMARIE
- BATTERIE (RICARICABILI): BATTERIE SECONDARIE.

• PILA DI VOLTA

PRIMO GENERATORE STATICO DI ENERGIA ELETTRICA REALIZZATO DA ALESSANDRO VOLTA INTORNO AL 1800, COSTRUISCE IL PROTOTIPO DELLA BATTERIA ELETTRICA MODERNA

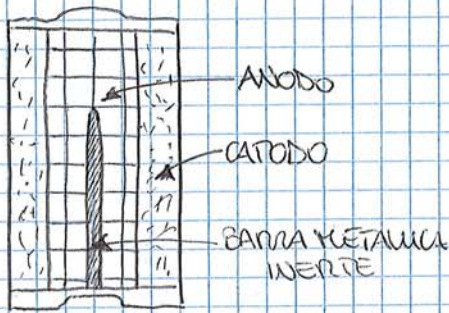


CONSISTE IN DISCHETTI DI RAME E ZINCO ALTERNATI SECONDO LO SCHEMA RAME-ZINCO - UMIDO - RAME-ZINCO, IL TUTTO TENUTO

INSIEME DA UNA STRUTTURA DI LEGNO. COLLEGANDO IL PRIMO E L'ULTIMO DISCHETTO CON DUE FILI DI RAME SI VIENE A CREARE TRA DI ESSI UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE. DURANTE IL FUNZIONAMENTO LO ZINCO SI CONSUMA MENTRE IL RAME RIMANE SOSTANZIAMENTE INALTERATO (AL MASSIMO SI OSSIDA)

• PILE ALCAINE

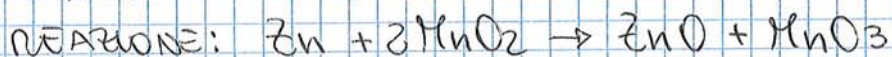
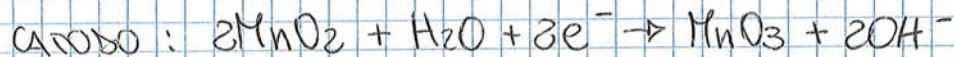
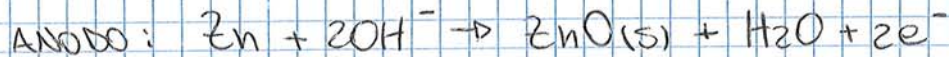
SONO L'EVOLUZIONE DELLE PILE A SECCO ZINCO-CARBONE



L'OSSIDANTE E IL RIDUCENTE SONO ANCORA OSSIDO DI MANGANESE (MnO_2) E ZINCO METALLICO (Zn), MA LO ZINCO NON FORMA PIÙ IL CONTENITORE ESTERNO, BENSÌ È INSERITO IN FORMA DI POLVERE A TORNIO AD UNA BARRA METALLICA INERTE (ANODO). MnO_2 È ANCHE ESSO IN FORMA

DI POLVERE A CONTATTO COL CONTENITORE ESTERNO METALLICO E INERTE (CATODO). LE DUE POLVERI SONO IMMERSE IN UNA PASTA GELATINOSA ALCAINA DI IDROSSIDO DI POTASSIO (KOH) COME ELETTROLITA E SONO SEPARATE DA UN SEPARATORE CHE FA PASSARE IONI. LA PRESENZA DI KOH HA IL VANTAGGIO DI NON PRODURRE GAS (H_2) ED EVITA LE CADUTE DI TENSIONE (ΔE), CHE RIMANE COSTANTE E PARIA A 1,5V.

LA PILA ALCAINA LAVORA IN AMBIENTE BASICO:



I VANTAGGI SONO CHE ADESSO ~~PRESENTE~~ NON VI È CONTATTO TRA Zn E MnO_2 , QUINDI NON CI SONO REAZIONI A RIPOSO. INOLTRE NON VI È IL CONSUMO DEL CONTENITORE E QUINDI NON CI SONO PERDITE.

• PILA AD OSSIDO DI ARGENTO

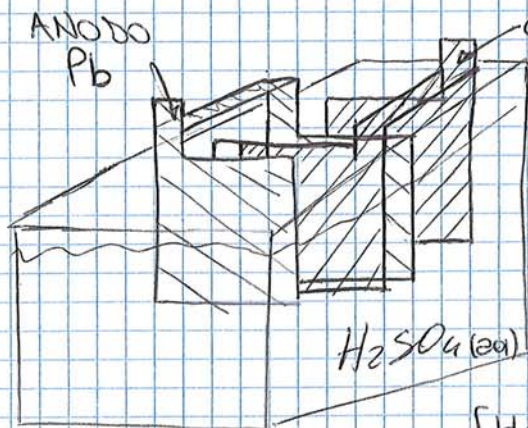
LA BASE SUPERIORE DELLA PILA È OCCUPATA DA UNA LASTRA METALLICA INERTE CHE FUNGE DA ANODO, MENTRE LA BASE INFERIORE E LA PARETE LATERALE SONO COSTITUITI DA UNA IDENTICA LASTRA METALLICA INERTE CHE FUNGE DA CATODO. UNA PASTICA SIGILLANTE ED ISOLANTE COME INTERAMENTE ALLA PARETE LATERALE FINO ALLA BASE SUPERIORE INTERPONENDOSI TRA ANODO E CATODO ED EVITANDO COSÌ IL CIRCUITO.

AU'INTERNO, A CONTATTO CON LE BASI SUPERIORE ED INFERIORE DELLA BATTERIA VI SONO DUE PASTE GELATINOSE ALCAINE

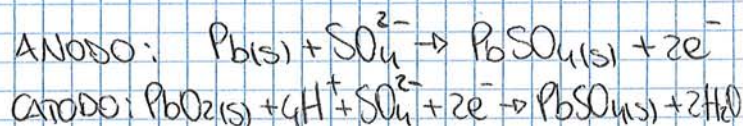
• BATTERIA PIOMBO-ACIDO

INVENTATA NEL 1859.

IL NOME "BATTERIA" DERIVA DAL FATTO CHE SI TRATTA DI PIÙ CELLE COLLEGATE IN SERIE. IN QUESTO CASO LA CELLA ~~EROGA~~ ^{EROGA} UNA DDP DI 2V, PERCIÒ 6 CELLE IN SERIE PORTANO A 12V E 12 CELLE PORTANO A 24V.

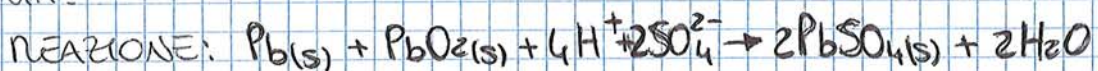


L'ANODO È COSTRUITO DA ELETTRODI DI PIOMBO MENTRE IL CATODO DA ELETTRODI A PbO₂.

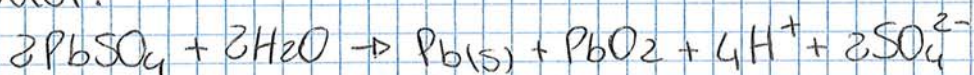


NELLA REAZIONE TOTALE (SCARICA PROGRESSIVA DELLA BATTERIA) DIMINUISCE LA [H₂SO₄], PERCIÒ ANCHE LA DENSITÀ DEL LIQUIDO.

CIÒ PERMETTE DI CONTROLLARE FACILMENTE LO STATO DI CARICA DELLA BATTERIA.

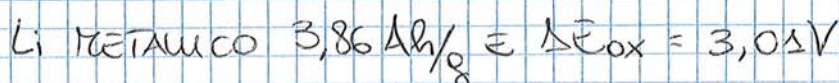


IL VANTAGGIO DI QUESTE BATTERIE (NONOSTANTE IL PESO ELEVATO) È CHE SONO RICARICABILI, CIOÈ REVERSIBILI, ED HANNO UNA LUNGA DURATA: APPLICANDO UNA SORGENTE DI ENERGIA ESTERNA IN SENSO OPPOSTO SI PUÒ INVERTIRE LA REAZIONE, OPERANDO CIOÈ UNA ELETTOlisi:



• BATTERIE LITIO-IONE

PER SVILUPPARE BATTERIE AD ALTA ENERGIA SPECIFICA SI IMPIEGANO MATERIALI ELETTRODICI AVENTI ELEVATA CAPACITÀ TEORICA ED ELEVATO POTENZIALE STANDARD. I METALLI ALCALINI SONO I MIGLIORI MATERIALI ANODICI PERCHÈ COMBINANO UN'ALTA CAPACITÀ SPECIFICA CON UN ALTO POTENZIALE STANDARD DI OSSIDAZIONE.



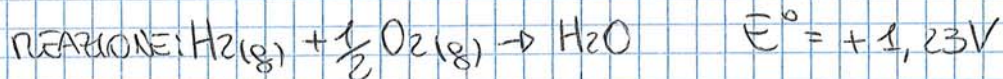
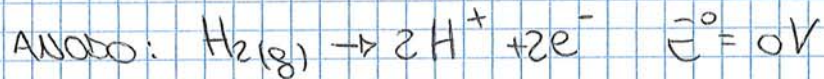
VANTAGGI:

- ALTO VOLTAGGIO FINO A 4V, CONSENTE DI UTILIZZARE UN NUMERO MINORE DI CELLE PER OGNI BATTERIA.

◦ CELLE A COMBUSTIBILE

UNA PILA A COMBUSTIBILE È UN DISPOSITIVO ELETTROCHIMICO CHE ~~CONSERVA~~ PERMETTE DI OTTENERE ELETTRICITÀ DIRETTAMENTE DA IDROGENO E OSSIGENO, SENZA CHE AVVENGA NESSUN PROCESSO DI COMBUSTIONE TERMICA.

FUNZIONA ATTRAVERSO IL PROCESSO DI ELETTROLISI INVERSA



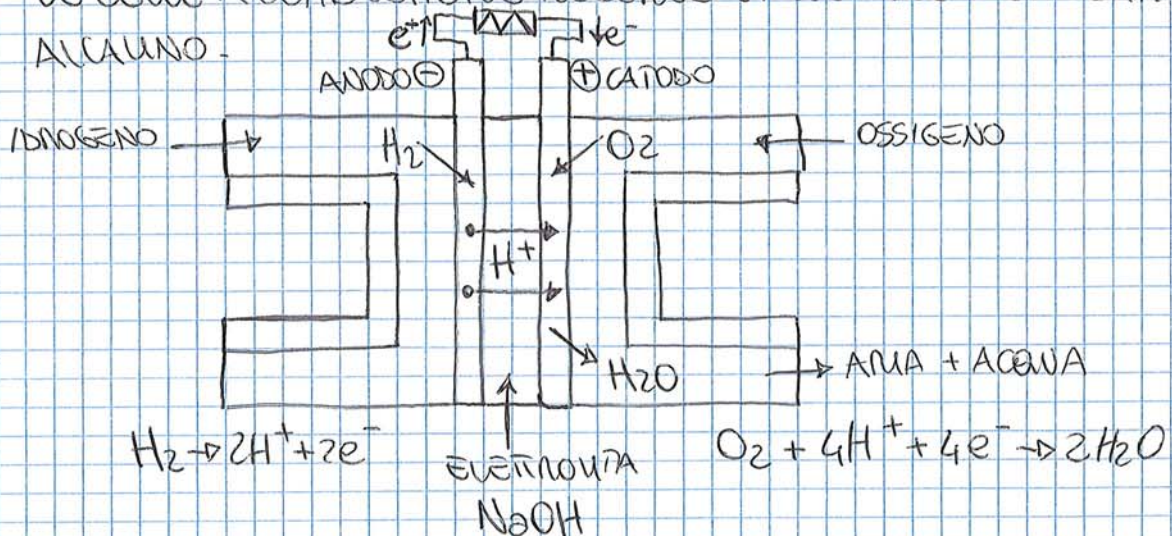
SI HA LA PRODUZIONE DI ENERGIA A PARTIRE DALL'IDROGENO: ALLA FINE DEL CICLO SI HA ENERGIA ED ACQUA PURA.

LE PILE A COMBUSTIBILE NON CONTENGONO I LORO REAGENTI E NON SI POSSONO QUINDI "SCARICARE", SEBBENE L'UNITÀ DI STOCCAGGIO DEI REAGENTI POTREBBE ESAURIRSI.

PROBLEMA STOCCAGGIO ~~DELLA~~ DELL'IDROGENO:

- CILINDRI IN PRESSIONE
- STOCCAGGIO CRIOGENICO A 20K
- CONFINAMENTO TRAMITE SPUGNE AD IDRURI METALLICI

LE CELLE A COMBUSTIBILE MODERNE UTILIZZANO UN ELETTROLITA ALCAINO.



MAGGIORI PROBLEMI DELLE CELLE A COMBUSTIBILE: BASSA VELOCITÀ DI REAZIONE DI RIDUZIONE DELL'OSSIGENO.

TUTTO CIÒ DERIVA DA MISURAZIONI DI TEMPERATURA!

RISPETTO AL 1° PRINCIPIO:

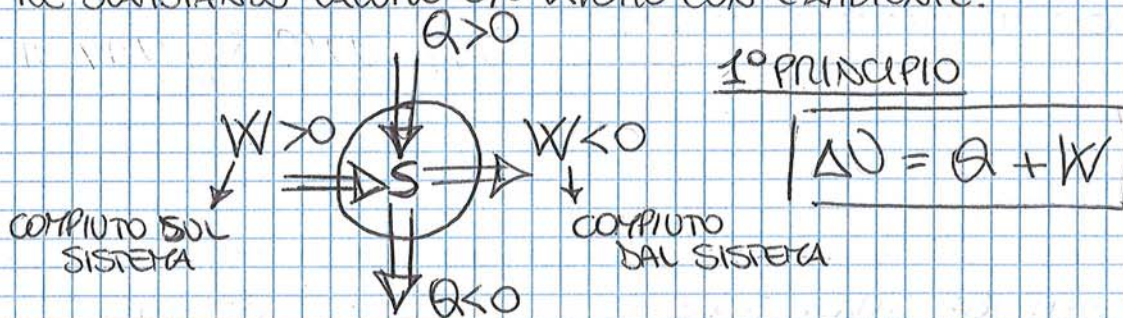
L'ENERGIA È LA CAPACITÀ DI UN SISTEMA DI COMPIERE LAVORO
 IN CHIMICA RAPPRESENTA LA SOMMA DI ENERGIA CINETICA E
 POTENZIALE DI PRODOTTI E REAGENTI.

IL LAVORO DAL PUNTO DI VISTA MECCANICO SI DEFINISCE COME
 FORZA PER SPOSTAMENTO.

IL CALORE È UN MODO ALTERNATIVO DI SCAMBIARE ENERGIA
 E IL FLUSSO DI CALORE VA DA UN CORPO PIÙ CALDO AD
 UNO PIÙ FREDDO.

DURANTE UNA REAZIONE CHIMICA LE PARTICELLE CHE PASSANO DA
 REAGENTI A PRODOTTI SVILUPPANO UN'ENERGIA INTERNA (U)
 CHE SI MANIFESTA SOTTO FORMA DI CALORE E LAVORO.

L'ENERGIA INTERNA (U) È TALE CHE SE IL SISTEMA È CHIUSO LA SI PUÒ VARIA-
 RE SCAMBIANDO CALORE E/O LAVORO CON L'AMBIENTE.



UN SISTEMA ISOLATO CHE NON SCAMBIA NÈ CALORE
 NÈ LAVORO CON L'AMBIENTE HA $\Delta U = 0$

L'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA ISOLATA È COSTANTE.

L'ENERGIA INTERNA SI MISURA CON I CALORIMETRI.

$$\Delta U = n \cdot c \cdot \Delta T = Q_V$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 N° DI MOLE CALORE SPECIFICO MOLARE
 VARIATIONE DI TEMPERATURA SUBITA DALLA SOSTANZA

PER UNA TRASFORMAZIONE A $p = \text{cost}$, PER UN LAVORO DI ESPANSIONE

$$\Delta U = Q - p\Delta V \Rightarrow Q = \Delta U + p\Delta V$$

SI DEFINISCE UNA NUOVA FUNZIONE DI STATO

$H \rightarrow$ ENTALPIA

$$H = U + pV$$

$$\left\| \begin{array}{l} \Delta H \rightarrow p = \text{cost} \\ \Delta U \rightarrow \bar{V} = \text{cost} \end{array} \right\|$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \rightarrow \text{PER UNA TRASFORMAZIONE IN}$$

SOSTITUENDO $Q - p\Delta V$ PER ΔU

UN SISTEMA CHIUSO A $p = \text{cost}$

$$\Delta H = Q_p (= n C_p (T_2 - T_1)) \rightarrow \text{IL CALORE SCAMBIATO A } p = \text{cost} \text{ È UGUALE A } \Delta H.$$

A DIFFERENZA DEL CALORE, ΔH HA IL VANTAGGIO DI ESSERE UNA FUNZIONE DI STATO E DIPENDERE SOLO DA STATO INIZIALE E FINALE

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

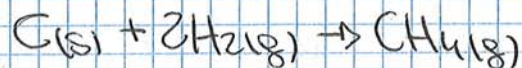
◦ ENTALPIA DI FORMAZIONE

IN NATURA MOLTISSIMI PROCESSI AVVENGONO A $p = \text{cost}$.

IL CALORE SCAMBIATO PRENDE IL NOME DAL TIPO DI TRASFORMAZIONE, AD ESEMPIO: ENTALPIA DI TRANSIZIONE, DI COMBUSTIONE, ECC.

SI MISURANO SEMPRE LE ENTALPIE LEGATE ALE TRASFORMAZIONI.

L'ENTALPIA DI FORMAZIONE STANDARD DEI COMPOSTI CHIMICI ΔH_f° , È LA VARIAZIONE DI ENTALPIA ASSOCIATA ALLA TRASFORMAZIONE DEGLI ELEMENTI QUANDO QUESTI PASSANO DAL LORO STATO STANDARD AL COMPOSTO CONSIDERATO ISOLATO E NEL SUO STATO STANDARD



$$\Delta H_f^\circ = -74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \quad \text{A } 25^\circ\text{C}$$

IL SEGNO NEGATIVO INDICA CHE VIENE RILASCIATA ^{ENERGIA} ~~ENERGIA~~ COME ~~ENERGIA~~ CALORE PER OGNI MOLE DI CH_4 PRODOTTA.

POICHÉ H È UNA FUNZIONE DI STATO CHE DIPENDE DA p, T, n ,

SI DEFINISCE QUINDI L'ENTROPIA S , CHE È UNA FUNZIONE DI STATO, COME

$$\Delta S = S_B - S_A$$

A QUALSIASI PROCESSO È SEMPRE ASSOCIATA UNA VARIAZIONE DI ENTROPIA TOTALE CHE RAPPRESENTA LA SOMMA DI ΔS SISTEMA E ΔS AMBIENTE.

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

LA VARIAZIONE DI ENTROPIA DELL'AMBIENTE È ~~DATA~~ LEGATA AL CALORE SCAMBIATO TRA AMBIENTE E SISTEMA E LA TEMPERATURA A CUI AVVIENE LO SCAMBIO

$$\Delta S_{AMB.} = \frac{Q}{T}$$

QUANTITÀ DEL SISTEMA È LEGATA AL CONCETTO DI DISORDINE

SI RICAVA CHE LA VARIAZIONE DI ENTROPIA DELL'UNIVERSO AUMENTA SEMPRE E QUALUNQUE PROCESSO SPONTANEO CORRISPONDE AD UN AUMENTO DI DISORDINE.

IN UNA TRASFORMAZIONE CICLICA LA VARIAZIONE È NULLA

PROCESSO REVERSIBILE

$$\Delta S_{TOT} = 0$$

PROCESSO IRREVERSIBILE

$$\Delta S_{TOT} > 0$$

LA VARIAZIONE DI ENTROPIA DI UNA REAZIONE CHIMICA VALE

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ_{PRODOTTI} - S^\circ_{REAGENTI}$$

RIFERENDOSI AD UNA MOLE DI SOSTANZA SI PARLA DI ENTROPIA MOLARE

LE ENTROPIE SIA DEGLI ELEMENTI CHE DEI COMPOSTI SONO POSITIVE. $S^\circ > 0$

IN UNA REAZIONE CHIMICA LO STATO DI AGGREGAZIONE E LA STECHIOMETRIA DETERMINANO LE VARIAZIONI DI ENTROPIA

- SE $\Delta G < 0$ LA REAZIONE PROCEDE SPONTANEAMENTE
- SE $\Delta G > 0$ LA REAZIONE PROCEDE SPONTANEAMENTE NEL VERSO OPPOSTO
- SE $\Delta G = 0$ LA REAZIONE È ALL'EQUILIBRIO

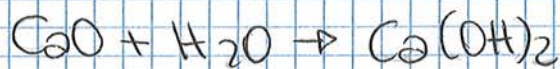
UNA REAZIONE ESOTERMICA HA $\Delta H < 0$ (LIBERA CALORE)

- È SPONTANEA SE $\Delta S > 0$
- PUÒ ESSERE SPONTANEA SE $\Delta S < 0$ PURCHÉ $|T\Delta S| < |\Delta H|$

UNA REAZIONE ENDOTERMICA HA $\Delta H > 0$

- È SPONTANEA SE $T\Delta S > \Delta H$
- NON È SPONTANEA SE $\Delta S < 0$

REAZIONE ESOTERMICA



REAZIONE ENDOTERMICA



ΔG ESPRIME LA MASSIMA QUANTITÀ DI LAVORO UTILE CHE UNA TRASFORMAZIONE SPONTANEA PUÒ PRODURRE, A p E T COSTANTI.

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta G^{\circ}_f(\text{PROD}) - \Delta G^{\circ}_f(\text{REAG})$$

L'ENERGIA LIBERA DEGLI ELEMENTI È CONSIDERATA UGUALE A ZERO.