



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1903A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Fornara Federica

MATERIA: Chimica - Prof. Fiorilli

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.**

STATO LIQUIDO

Nello stato liquido le forze intermolecolari sono maggiori e le molecole hanno energia cinetica minore che nello stato gassoso. Caratteristiche:

- Hanno un **volume proprio**, grazie alle forze coesive, ma a causa dell'energia cinetica, **non hanno una forma propria** e acquistano la forma del recipiente che le contiene.
- Presentano un' **ordine a corto raggio** e **disordine a lungo raggio**. Le molecole si raggruppano in grappoli entro le quali vi è un certo grado di ordine e alla tendenza delle molecole a impacchettarsi nel modo più compatto possibile. Questo non è regolare e presentano delle lacune.
- Hanno una **densità minore** rispetto ai solidi, nonostante le molecole siano a stretto contatto
- Sono **poco comprimibili** a causa dello scarso spazio intermolecolare
- Si **espandono per innalzamento della temperatura**, comportando una diminuzione delle forze di coesione
- **Diffondono** l'uno dall'altro.
- Sono **isotropi**. Presentano proprietà fisiche uguali in tutte le direzioni
- Presentano una **viscosità** che dipende dalla massa molare e dalla forma delle molecole costituenti. Diminuisce all'aumentare della temperatura. Quando le molecole si muovono a velocità più alte e a temperature più alte, vincono le forze intermolecolari e la viscosità diminuisce.
- Hanno una **minore area superficiale possibile**. Contraggono la propria superficie fino ad aumentare il rapporto A/V. tale fenomeno è dovuto al fatto che le molecole al centro subiscono attrazioni simmetriche dalle molecole circostanti distribuite uniformemente, mentre quelle in superficie sono attratte solo verso l'interno del liquido. Si determina la forma sferica. Viene **definita tensione superficiale di un liquido** l'energia che occorre spendere per aumentare la superficie di un liquido di una quantità unitaria. J / m^2
- Bagnano la superficie con cui sono messi a contatto solo se si spargono su di essa sotto forma di un film sottile, le interazioni tra le molecole di un liquido e quelle di superficie sono dette forze di adesione.
- La salita di un liquido in uno spazio stretto è detta **capillarità**. È dovuta a una competizione tra le forze intermolecolari entro il liquido (forze coesive) e quelle tra il liquido e le pareti del tubo (forze adesive)

La **fase** è una parte omogenea di un sistema in contatto con altre parti del sistema ma da esse separata da un confine ben definito. È una porzione di materia caratterizzata in ogni punto dalle stesse proprietà fisiche e chimiche, cioè dallo stesso stato di aggregazione e dalla stessa composizione chimica. Le **transizioni di fase** sono dei processi di equilibrio fisico, in cui una sostanza cambia il proprio stato di aggregazione, non la sua composizione chimica.

- La T a cui una sostanza fonde è detta punto di fusione; quella a cui solidifica è detta T di congelamento/ solidificazione.
- La T a cui un solido sublima è detta T sublimazione. La T a cui un liquido evapora è detta T di evaporazione; quella a cui un vapore condensa è detta T condensazione.

I processi che richiedono energia sono detti **Endotermici** (fusione, evaporazione, sublimazione), mentre i processi che avvengono con liberazione di calore di energia sono detti **Esotermici** (solidificazione e liquefazione). Per una sostanza pura è possibile determinare un calore molare di evaporazione, liquefazione, condensazione a P costante, detta **Entalpia**.

temperatura la pressione del vapore acque raggiunge il valore della tensione di vapore dell'acqua, si dice saturo. La pressione generata dal vapore acqueo è importante per:

- Determinare la pressione di un gas. Se il gas è saturo, la pressione totale è la pressione del gas più la tensione di vapore dell'acqua a una certa T.
- L'umidità relativa percentuale : rapporto tra pressione parziale H₂O e tensione di vapore.

EBOLLIZIONE DI UN LIQUIDO

Viene definita ebollizione di un liquido il suo passaggio tumultuoso allo stato gassoso che non interessa solamente la parte superficiale, ma anche quella interna. Si verifica ciò, quando la tensione di vapore del liquido eguaglia la pressione dell'ambiente. La temperatura alla quale si verifica tale fenomeno si chiama *temperatura di ebollizione* e se avvenisse alla pressione di 1 atm, in questo caso si parla di *temperatura di ebollizione normale*. (La tensione di vapore e la temperatura rimangono costanti durante l'ebollizione, finché il liquido non evapora del tutto e se aumentassimo il riscaldamento di un liquido, aumenterebbe la velocità, ma la temperatura rimarrebbe costante.) La temperatura di ebollizione aumenta o diminuisce solo con l'aumentare o la diminuzione della pressione esterna.

Nel processo di distillazione a pressione ridotta, si può ottenere l'abbassamento della temperatura di ebollizione di un liquido abbassando la pressione ambientale.

FIGURA 6.5 pag 192 A una certa temperatura, $P_{\text{etere}} > P_{\text{etanolo}} > P_{\text{acqua}}$ perché la tensione di vapore dipende dalle forze coesive tra le particelle. L'acqua è il componente meno volatile a causa delle forze intermolecolari che fanno sì che l'evaporazione del liquido sia più difficile perché per avere il passaggio in fase gassosa è necessario vincere le forze date dal legame H.

EQUAZIONE DI CLAUSIUS – CLAPEYRON

$$\ln P = - \frac{DH_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

P = equilibrio, tensione di vapore

T = temperatura K

R = costante dei gas 8,314 J / K mol

$$\ln P_2 / P_1 = - \frac{DH_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

SUBLIMAZIONE. FUSIONE E SOLIDIFICAZIONE

Per sublimazione si intende il passaggio diretto da solido a gas ed è più veloce, se a temperatura ambiente, sono deboli le forze coesive del solido. La pressione esercitata dalla fase gassosa, viene definita tensione di vapore del solido.

$$P = C e^{-DH_{\text{sub}}/RT}$$

DH_{sub} = entalpia molare di sublimazione

- Vapore, sotto OS e OL (punto triplo a 0,01 °C a 4,58 mmHg
- **Diagramma CO₂**: punto triplo a P= 5,1 atm e T = -58°C. CO₂ può esistere solo allo stato liquido sopra 5,1 atm o allo stato solido a basse temperature. Quando si verifica un innalzamento della temperatura, sublima a T costante di -78°C senza fondere. Per questo motivo, prende nome di ghiaccio secco.

I **passaggi di stato** sono dovuti ad un aumento di temperatura, ma a pressione costante. Si individuano tracciando una parallela all'asse delle ascisse. Le **transizioni** sono dovute ad un aumento di pressione, ma a temperatura costante. Si individuano tracciando delle perpendicolare all'asse delle ascisse.

FLUIDI SUPERCRITICI

Quando una temperatura si trova a temperatura e pressioni superiori al punto critico prende il nome di *fluido supercritico*. Si espande in modo da occupare tutto lo spazio a disposizione e agisce come solvente. Le molecole si trovano più vicine, rispetto a un gas normale, ed esercitano intense forze di attrazione sulle molecole del liquido o solido con cui vengono a contatto. Un fluido supercritico è la CO₂ a T= 32°C e P= 73 atm. Serve per ottenere il caffè decaffeinato, estratto a basse temperature.

TENSIOATTIVI

Si possono definire tensioattivi quelle sostanze che sciolte in acqua abbassano la tensione superficiale e agevolano la bagnabilità della superficie o la miscibilità tra liquidi diversi. Hanno questa proprietà le sostanze organiche nella cui molecola coesistono due zone:

- Una *idrofila*, a cui piace l'acqua, parte cationica in modo da formare legami H
- *Lipofila*, a cui piace il grasso ed è una catena lunga

Sono la base dei detergenti, che hanno la capacità di attivare la tensione dell'acqua e sciogliere la sostanza che l'acqua non è in grado di sciogliere. In acqua, si organizzano in sostanze micellari, in cui la parte polare è diretta verso l'esterno e lipofila verso il centro, da poter sciogliere le sostanze apolari.

STATO SOLIDO

Caratteristica: ha un volume e una forma propria poiché le particelle occupano posizioni di equilibrio ben definite nello spazio e possono compiere solo delle oscillazioni.

I solidi possono essere classificati in due tipi:

- **Solidi cristallini** : caratterizzati da una struttura altamente ordinata (quarzo). Viene chiamato *solido*. Presentano proprietà fisiche come conducibilità elettrica e termica, durezza e sono dette *anisotrope*, a diversa delle direzioni in cui vengono misurate. Hanno punti di fusione netti e definiti, con arresti netti di temperatura. Il punto di fusione è utile per la sua identificazione.
- **Solidi amorfi** : caratterizzati da una struttura disordinata (vetro da finestra). Si ottengono dallo stato liquido, attraverso un raffreddamento rapido che le particelle rimangono congelato in posizioni casuali senza avere il tempo di disporsi in una struttura ordinata. Sono isotropi. Quando sono soggetti a riscaldamento, essi rammolliscono senza presentare una netta transizione di fase e sono considerati dei *liquidi molto viscosi*.

TIPI DI SOLIDI CRISTALLINI

Si possono distinguere quattro tipi:

- **METALLICI** : gli atomi hanno tutti la stessa struttura elettronica e possono essere rappresentati con delle sfere identiche impaccettate in modo da riempire lo spazio il più possibile (mare di elettroni). La maggior parte dei metalli ha due tipi di *struttura compatta*. Si dispone uno strato A di sfere uguali uno accanto all'altra, in cui ogni atomo ha un numero di coordinazione = 6 (numero di primi vicini) che lasciano delle cavità. Si dispone un ulteriore strato B che realizza il riempimento migliore dello spazio, in modo da occupare metà degli interstizi dello strato precedente. Se si vuole disporre un terzo strato ci sono due possibilità:
 - 1) Si sceglie uno strato A. **ABAB struttura esagonale compatta** (*hcp – hexagonal close-packed*)
 - 2) Si dispone uno strato C che va ad occupare gli interstizi dello strato A non occupati da B. E' il miglior impaccamento con il riempimento dello spazio del 76%. **ABCABC struttura cubica compatta**, (*cpc – cubic close-packed*)

NOTA: entrambe le strutture, ogni atomo è circondato da 12 atomi a uguale distanza.

Un ulteriore modo di impaccettare gli atomi, è quello di formare uno strato in cui ogni atomo sia circondato da quattro atomi a uguale distanza, strati **AAAA**, così da avere un **impaccamento cubico semplice**. Numero di coordinazione 6 e con il riempimento dello spazio del 52%. Gli spazi delle cavità del cubico semplice non sono sufficienti per l'inserimento di altre sfere uguali (strato B) se non con l'allontanamento di entrambe le sfere. Prende il nome di **struttura cubica a corpo centrato**, *bbc, body-centered cubic*, con un riempimento dello spazio del 67%.

Proprietà: teneri o duri, punti di fusione bassi o elevati, buoni conduttori di calore ed energia.

- **IONICI**: Le particelle costituenti sono costituiti da ioni di carica opposta che si attraggono per azione elettrostatica. Ogni ione è a contatto con il massimo numero di ioni di carica opposta e le forze attrattive sono adirezionali. Gli anioni sono più grandi dei cationi. Le strutture sono costituite da un impaccamento più o meno compatto di anioni con cationi che occupano parte delle cavità e dipendono dalle dimensioni degli ioni. L'impaccamento **cubico semplice** può ospitare un catione se ha un raggio compreso tra $0,73 < r_c/r_a < 1,0$. ES. Cloruro di cesio. Se $0,414 < r_c/r_a < 0,73$ si ha una **struttura a corpo centrato** di anioni. ES NaCl con numero di coordinazione 6. Se $0,225 < r_c/r_a < 0,414$ abbiamo un **impaccamento cubico/esagonale** con un numero di coordinazione 4. Due esempi sono rappresentati da due forme in cui si trova lo zinco ZnS, **Blenda e Wurtzite** con $r = 0,4$ e hanno legami covalenti. Per alcuni composti ionici, il rapporto catione/anione non è 1 e presentano dei numeri di coordinazione diversi, come la fluorite CaF che presenta un **impaccamento compatto ccp di cationi**. PROPRIETÀ: duri, fragili, con elevati punti di fusione. Cattivi conduttori.
- **COVALENTI**: è in funzione del numero della direzione dei legami covalenti. Il *carbonio diamante*, ibridizzato a sp^3 , è legato tetraedricamente ad altri quattro atomi di carbonio, cioè una macromolecola. Presenta legami sigma. È un isolante elettrico. Il *carbonio grafite*, ibridizzato sp^2 , da anelli esagonali riuniti in strati e forma un sistema esteso di legami π delocalizzati. Gli strati sono tenuti insieme da deboli forze di Van Der Waals. I legami π determinano una conducibilità elettrica elevata. Essa è tenera e si sfalda facilmente in quanto i piani possono scorrere gli uni sugli altri.
- **MOLECOLARI**: sono cristalli costituiti da atomi legati da legami intermolecolari. ES: acqua, iodio, CO₂, il fosforo bianco e lo zolfo S₈. Hanno bassi punti di fusione ed elevata volatilità. Il *ghiaccio*

SOLUZIONI

Una soluzione è una miscela fisicamente omogenea, cioè un insieme di due o più componenti che costituiscono un'unica fase. Se un componente della soluzione è in eccesso si chiama **solvente**, mentre il componenti in minor quantità è il **soluto**

NOTA: fase è un sistema che si intende in ogni sua porzione, limitata da superfici ben definite.

Le soluzioni possono essere:

- **GASSOSE:** le miscele gassose sono sempre omogenee e i gas sono miscibili in tutte le proporzioni per la legge dei gas perfetti e per la legge di Dalton delle pressioni parziali.
- **LIQUIDE:** si possono formare sciogliendo in un liquido, il solvente, uno o più gas, solidi o altri liquidi.
- **SOLIDE :** le leghe metalliche sono una miscela omogenea solida di più metalli. (acciaio inox Fe/Cr)

Quando un soluto si scioglie in un solvente, le interazioni soluto-soluto e solvente-solvente vengono sostituite da interazioni soluto-solvente. L'intensità delle interazioni deve essere confrontabile perché possa avvenire il passaggio in soluzione. In parole pratiche, il **simile scioglie il simile**.

I **solventi polari**, acqua, sciolgono soluti polari (raggruppamenti polari –OH) come sostanza saline.

I **solventi apolari**, sciolgono soluti apolari come iodio, grassi. Un solvente polare non scioglie un soluto apolare, perché le interazioni tra le sue particelle formano uno strato che espelle il soluto e si forma un sistema a strati. Tra le *soluzioni ioniche o elettrolitiche* si ha la presenza di ioni positivi e negativi che conducono corrente elettrica. Il soluto che dà luogo alla soluzione elettrolitica si dice elettrolita e può essere forte se ionizzato o debole se ionizzato parzialmente. La formazione delle soluzioni elettrolitiche è dovuta al fatto che gli ioni sono spesso già presenti nella sostanza allo stato solido e quando in un cristallo ionico viene posto un solvente polare, gli ioni superficiali positivi attraggono quelli negativi. Le forze di attrazione ione-dipolo indeboliscono le forze interioniche nello stato solido e portano alla distruzione del cristallo determinando la sua dissoluzione. Gli ioni formati si dicono **solvatati (processo di solvatazione)** e le forze attrattive < ioni liberi. Quando il processo coinvolge l'acqua, si parla di **idratazione** e gli ioni formati si chiamano **idratati**.

CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

La quantità massima di sostanza che può sciogliersi in una certa quantità di solvente, a una certa temperatura, dà origine a un sistema stabile che si chiama **solubilità**. Siccome la soluzione in tali condizioni si dice **saturo**, la solubilità rappresenta la concentrazione della soluzione saturo. Quando si verifica questa condizione, la sostanza ulteriormente aggiunta rimane indisciolta come **corpo di fondo** allo stato solido.

ENTALPIA DI SOLUZIONE

La dissoluzione di un solido in un solvente è accompagnata da *svolgimento* di calore, processo esotermico e la soluzione si scalda, o da *assorbimento* di calore, processo endotermico e la soluzione si raffredda. L'effetto termico che accompagna la dissoluzione di un composto ionico è dovuto a due processi opposti:

- Distruzione del cristallo con separazione degli ioni costituenti e con assorbimento di energia
- Idratazione che avviene con svolgimento di energia.

TENSIONE DI VAPORE DELLE SOLUZIONI

Le soluzioni liquide sono **ideali** quando le pressioni parziali dei costituenti volatili della soluzione sono proporzionali alla loro frazione molare nella miscela liquida. Secondo la **Legge di Raoult**:

$$P_i = X_i \cdot P_i^\circ$$

P_i = pressione parziale nella miscela gassosa; P_i° = tensione di vapore

La pressione parziale di ciascun componente volatile è minore della tensione di vapore che eserciterebbe allo stato puro.

Nel caso di una soluzione ideale costituita da due componenti volatili, A e B, la pressione totale è data dalla **legge di Dalton**: $P = P_a + P_b$; $P_a = x_a \cdot P_a^\circ$ e $P_b = x_b \cdot P_b^\circ$; **$P = x_a \cdot P_a^\circ + x_b \cdot P_b^\circ$** e la presenza del componente A o B abbassa la tensione di vapore dell'altro componente e rende minore la frazione molare. Se riportassimo in un sistema di assi cartesiani, sulle ordinate le pressioni parziali e sulle ascisse le frazioni molari, l'andamento delle pressioni parziali e della tensione di vapore totale sarebbero rappresentate da due rette. In questo caso, la P totale sperimentale è uguale a quella calcolata e per far sì che le soluzioni siano ideali, le forze attrattive A-B devono essere simili a quelle tra le molecole A-A, B-B. non ci sono effetti termici. **SCHEMA PAG "247 libro.**

Le soluzioni liquide reali possono essere di due tipi:

- *deviazioni positive.* (Le curve giacciono sempre al di sopra di quelle calcolate.) **$P_a = P_a^\circ X_a e^{\alpha x_a^2}$ con $\alpha > 0$.** Quanto più α è maggiore di zero, tanto maggiore è lo scostamento dal caso ideale. La tensione di vapore presenta un massimo e la temperatura di ebollizione un minimo. Le forze attrattive A-B sono più deboli di quelle tra le molecole A-A, B-B. La formazione è accompagnata da assorbimento di calore. **ENDOTERMICO** ES: etere etilico-acetone
- *deviazioni negative.* (le curve sperimentali giacciono sempre al di sotto di quelle calcolate).) **$P_a = P_a^\circ X_a e^{-\alpha x_a^2}$ con $\alpha < 0$.** Esiste una concentrazione alla quale la tensione di vapore presenta un minimo e la temperatura di ebollizione un massimo. Le forze attrattive A-B sono più forti di quelle tra le molecole a causa del legame idrogeno. La formazione di queste soluzioni sono accompagnate da sviluppo di calore, quindi riscaldamento. **ESOTERMICO**

PROPRIETA' COLLIGATIVE TRA LE SOLUZIONI

Le soluzioni liquide presentano proprietà che **dipendono dal numero delle particelle disciolte** e non dalla loro natura, sono dette proprietà colligative. Possono essere:

- **ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE**

Presi due componenti A e B : $P = P_a + P_b = x_a P_a^\circ + x_b P_b^\circ$, se in una soluzione diluita il componente B è un soluto non volatile (zucchero) e A è il solvente, si trascura $x_b P_b^\circ$ e otteniamo : $P = x_a P_a^\circ$ con $P < P^\circ$; la tensione di vapore è sempre minore del solvente puro.

$P = x_a \cdot P_a^\circ = (1 - x_b) P_a^\circ = P_a^\circ - x_b \cdot P_a^\circ$; $(P_a^\circ - P) = x_b \cdot P_a^\circ$. indichiamo $(P_a^\circ - P) = \mathbf{DP}$ e risulta che

$$\mathbf{DP} = x_b \cdot P_a^\circ ; \mathbf{D/P_a^\circ} = \mathbf{x_b}$$

Nel caso in cui soluti subiscono fenomeni di **dissociazione**, il numero delle particelle presenti presentano un numero maggiore, mentre nel caso in cui i soluti subiscono fenomeni di **associazione**, il numero delle particelle presenti, presentano dei valori più bassi.

Nelle soluzioni di elettroliti, la formula del composto ci dice il numero di particelle in soluzione. Il fattore di Vant'Hoff, i , ci dice qual è il numero effettivo di ioni in soluzione. Rappresenta il rapporto tra il valore misurato dalla prop. Colligativa e quello atteso in assenza di dissociazione o associazione.

$$DP = i k m$$

$$DTe = i k_e m$$

$$DTf = i k_f m$$

$$Dp = i M R T$$

Dissociazione $i > 1$ mentre *associazione* $i < 1$. Nel caso di elettroliti forti, i è uguale al numero di ioni in cui si scinde ogni unità formula di elettrolita (ad es. NaCl $i = 2$)

- Se la dissociazione non è totale, indicando con a il grado di dissociazione, ossia la frazione di moli di soluto che si dissocia in v particelle, il numero totali di moli in soluzione sarà:

$$au(1-a) = 1 + a(v-1) \quad i = 1 + a(u-1)$$

- Quando una sostanza si associa, alfa grado di associazione:

$$i = 1 + [(1-u/u)] * a$$

COLLOIDI

Sono sistemi costituiti da un mezzo disperdente (simile a solvente) e da una sostanza dispersa (simile a soluto) . la sostanza dispersa (che è il colloide vero e proprio) è costituita da particelle le cui dimensioni variano da 1 a 1000 nm. Essi vengono considerati come sistemi intermedi tra le *vere soluzioni*, miscele omogenee in cui le particelle sono distribuite uniformemente in tutto il liquido circostante (prop. Fisiche e chimiche costanti in ogni punto) e le *sospensioni*, miscele eterogenee di particelle abbastanza grandi da poter essere visibili a occhio nudo e separate meccanicamente. Le particelle colloidali possono avere forma diversa: sferica, cilindrica. Possono essere costituita da singole macromolecole o da aggregati di atomi che rendono possibili la sedimentazione spontanea se la sospensione è lasciata a riposo.

EFFETTO TYNDALL: le particelle di un colloide disperdono la luce e il modo in cui la luce viene dispersa dipende dalle dimensioni. Quando queste presentano delle dimensioni piccole rispetto alla lunghezza d'onda della luce visibile, la luce azzurra viene dispersa più efficacemente della luce rossa. Invece quando le dimensioni delle particelle sono grandi rispetto alla lunghezza d'onda, tutte le lunghezze d'onda sono disperse allo stesso modo. L'effetto tyndall spiega perché il cielo è azzurro.

Scattering: $S \propto 1/c^4$

TERMODINAMICA CHIMICA

L'**energia interna**, E , è una funzione di stato. L'energia non può essere né creata né distrutta ma solo trasformata da una forma a un'altra.

$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0 \quad \text{o} \quad \Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{ambiente}}$$

Nota: l'energia interna deve essere indipendente dal cammino percorso nella trasformazione tra due stati. Il lavoro e il calore non sono funzioni di stato, perché dipendono da come è avvenuta la trasformazione.

Per un sistema non isolato, E_i che assorbe una quantità di calore q , E_i diventerà E_i+q . se viene compiuto un lavoro w sul sistema, E_i+w . Se si fornisce energia al sistema $E_f = E_i+q+w$, quindi:

$$E_f - E_i = q + w.$$

$$\text{Indichiamo con } \Delta E = E_f - E_i, \text{ quindi } \Delta E = q + w$$

CALORI O ENTALPIE DI REAZIONE

Nota: si definisce **Caloria** la quantità di calore che bisogna fornire alla massa di 1g di acqua per innalzare la temperatura da 14,5°C a 15,5°C. $1\text{cal} = 4,18\text{ J}$

Generalmente nelle reazioni chimiche il lavoro compare come lavoro compiuto dal sistema contro una pressione esterna costante a seguito di un'*espansione* ($w = -P \cdot \Delta V$ negativo) o come lavoro compiuto sul sistema a seguito a una *compressione* ($w = -P \cdot \Delta V$ positivo). Quindi l'espressione del I principio della termodinamica per un sistema non isolato è $\Delta E = q_p - P \Delta V$. Il calore di reazione a pressione costante è $q_p = \Delta E + P \Delta V$, mentre il calore di reazione a volume costante è $q_v = \Delta E$

L'**entalpia** H , $H = E + P \cdot V$, è una funzione di stato che dipende solo dai suoi valori E, P, V . La variazione di entalpia $\Delta H = \Delta E + P \Delta V = q_p$

Sintesi: $q_p = \Delta H$ q_p = calore di reazione a pressione costante; $q_v = \Delta E$ q_v = calore di reazione a volume costante.

I processi possono essere:

- **Esotermici**, quando avvengono con svolgimento di calore. $\Delta H = H_f - H_i < 0$ o $\Delta E = E_f - E_i < 0$
- **Endotermici**, quando assorbono calore. $\Delta H = H_f - H_i > 0$ o $\Delta E = E_f - E_i > 0$

È usato per quantificare il flusso di calore dentro e fuori dal sistema di un processo che si verifica a pressione costante. $\Delta H = H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$

Il calore di reazione rappresenta un bilancio energetico dell'energia necessaria per rompere i legami dei reagenti e dell'energia che si svolge nella formazione dei nuovi legami nei prodotti.

CONFRONTO TRA ΔE e ΔH

avvenire la reazione per una resistenza elettrica. Il calore scalda sia la bomba sia l'acqua alla stessa temperatura. Si calcola la quantità di calore assorbita dal calorimetro e corrisponde al calore sviluppato dalla combustione della sostanza usata.

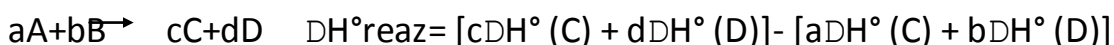
- *Via indiretta: Legge di Hess*

L'entalpia di una reazione non dipende dal cammino percorso per passare dallo stato iniziale a quello finale, ma è sempre la stessa, sia che tale reazione si faccia avvenire in un unico stadio sia in più stadi.

ENTALPIA NORMALE DI FORMAZIONE

L'entalpia normale di formazione, DH_f° , di un composto rappresenta la variazione entalpica che si ha nella formazione di una mole di composto, a 25°C e 1atm, dagli elementi costituenti quando questi si trovano nelle loro forme stabili alle condizioni standard, cioè a 25°C e 1 atm.

$$DH^\circ = \sum n DH^\circ(\text{prodotti}) - \sum m DH^\circ(\text{reagenti})$$



La prima legge della termodinamica permette di determinare i calori che accompagnano le trasformazioni chimiche, ma nulla ci dice sulla spontaneità di tali reazioni.

Una trasformazione è **spontanea** o irreversibile quando tende ad avvenire senza l'intervento di nessuna influenza esterna sul sistema. (i processi naturali sono spontanei perché procedono in un'unica direzione e comportano variazioni finite delle variabili di stato. Inoltre non può essere invertita)

Quando un sistema non si trasforma più spontaneamente si dice che ha raggiunto lo stato di equilibrio e le funzioni, variabili di stato sono costanti.

Una trasformazione è **reversibile** quando avviene un passaggio da uno stato di equilibrio a un nuovo stato di equilibrio attraverso variazioni infinitesime delle variabili di stato, tali da determinare lo spostamento della trasformazione in una direzione o in quella opposta. (necessita che la temperatura dell'ambiente sia uguale al sistema e può essere invertita in qualsiasi momento).

Le reazioni spontanee presentano uno stato più disordinato, con una diminuzione di energia interna. La funzione che misura la distribuzione casuale è l'**entropia**, S , che è una funzione di stato e misura il grado di disordine di un sistema o meglio come è dispersa l'energia. Una variazione dell'ordine è una variazione del numero di modi in cui possono essere disposte le particelle che costituiscono il sistema ed è un fattore determinante nella previsione della direzione in cui avviene una trasformazione spontanea.

Sulla base del terzo principio si possono determinare sperimentalmente le entropie di una sostanza alle varie temperature. Si fa riferimento alle entropie assolute normali S° a una mole di sostanza nel loro stato standard di riferimento, cioè 25° C e 1 atm.

- Per gli elementi non è zero
- I valori minimi sono assunti da strutture rigide e complesse, mentre i valori massimi sono assunti dai gas. Invece a parità di stato di aggregazione S aumenta con la complessità della molecola.

L'entropia standard di reazione è la variazione di entropia di una reazione condotta a 1 atm e a 25°C.

$$aA + bB = cC + dD \quad \Delta S_{\text{reaz}}^\circ = E n S^\circ \text{ prodotti} - E m S^\circ \text{ reagenti}$$

CRITERIO DI SPONTANEITA' ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$ processo spontaneo o irreversibile

$\Delta S = 0$ processo reversibile

$\Delta S < 0$ processo impossibile

La variazione entropica totale da l'informazione sulla spontaneità ed è difficile determinare $\Delta S_{\text{ambiente}}$. Sapendo che a temperatura e pressione costante, il calore ceduto dal sistema $-q_{\text{sistema}}$ viene assorbito da q_{ambiente} , si ha:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = q_{\text{ambiente}} / T = -q_{\text{sistema}} / T = -\Delta H / T$$

Sistemato della formula: $\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$ diventa $\Delta S_{\text{totale}} = -\Delta H / T + \Delta S_{\text{sistema}}$ e si ha quindi: $-T \Delta S_{\text{totale}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$

Gibbs inventò una nuova funzione di stato, definita **energia libera di Gibbs**, per sistemi a temperatura e pressione costanti.

$$G_{\text{sistema}} = H_{\text{sistema}} - T S_{\text{sistema}}$$

La variazione di energia:

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}; \quad -T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}; \quad -T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{sis}}$$

La diminuzione di energia libera di un sistema corrisponde a un aumento dell'entropia dell'universo. Esiste una funzione termodinamica che tiene conto delle variabili di stato del solo sistema che permette di stabilire la spontaneità di un processo.

Variazioni di energia libera di Gibbs

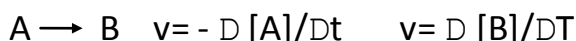
$\Delta G < 0$ processo spontaneo

$\Delta G = 0$ processo reversibile

Affinché una reazione avvenga è necessario che i reagenti si urtino. Un urto tra due particelle è probabile mentre uno tra tre o più particelle molto meno. Quindi le reazioni in cui compaiono più di tre elementi devono potersi scomporre in una sequenza di stadi elementari, in cui al massimo sono coinvolte tre particelle. In sostanza lo stadio lento determina la velocità della reazione globale.

VELOCITA' DI REAZIONE

La velocità di reazione viene definita come un aumento della concentrazione molare di uno dei prodotti nell'unità di tempo $v = \frac{DC}{DT}$ o come la diminuzione della concentrazione molare di uno dei reagenti nell'unità di tempo $v = -\frac{DC}{DT}$. Viene misurato in M/s e calcola la rapidità con cui un sistema reagente evolve dalle condizioni iniziali a quelle di equilibrio.



$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$ questa è la velocità media nell'intervallo di tempo Δt , mentre si definisce velocità istantanea è data dalla derivata rispetto a un tempo dt (prendo un intervallo di tempo che si avvicina allo zero; si può determinare dalla pendenza della retta tangente alla curva concentrazione/tempo).

In una reazione generica: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, la velocità è:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dca}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dcb}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dcC}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dcd}{dt}.$$

I FATTORI CHE INFLUENZANO LA VELOCITA' DI REAZIONE

L'unità di misura è mol/l*s. La velocità di una reazione dipende dai seguenti fattori:

- *Concentrazione*: le molecole devono urtarsi per poter reagire cosicché i legami diventano deboli e se ne formano degli nuovi. Si determina una energia sufficiente di attivazione. Se aumenta, aumenta la velocità.
- *Stato fisico*: le molecole devono urtarsi per poter reagire. (se si prende un solido bisogna aumentare la superficie specifica)
- *Temperatura*: le molecole devono urtarsi con energia sufficiente per reagire in modo tale che l'urto sia efficiente. Se aumenta, aumenta la velocità.
- *Uso dei catalizzatori*: sono sostanze che aumentano o diminuiscono la velocità di reazione senza che vengano consumati nella reazione stessa. Possono essere positivi o negativi a seconda che questi aumentano o diminuiscono la velocità.

Le reazioni possono avvenire in fase:

- *Omogenea*: una sola fase. La velocità di reazione dipende dalla natura dei reagenti e dei prodotti, cioè dal tipo dei legami che si devono spezzare e formare.
- *Eterogenea*: due o più fasi. La velocità dipende anche dalla superficie di contatto tra le fasi (> superficie di contatto, > velocità)

Può essere anche rappresentata graficamente da una retta inserendo i dati sperimentali in un grafico $1/c = f(t)$. il **tempo di dimezzamento** è $t_{1/2} = 1/K*[A]_0$

- *Zero ordine:*



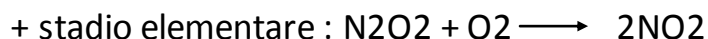
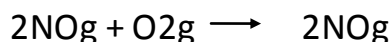
$$K = \text{velocità} / [A]^0 = M/s \quad -\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\text{Separando le variabili si ha } d[A] = - k dt \quad [A]_t = [A]_0 - kt$$

$$\text{Tempo di reazione} = [A]_0 / 2k$$

MECCANISMI DI REAZIONE

Una reazione avviene secondo stadi di diversa velocità. Sulla base dell'equazione cinetica, determinata sperimentalmente, si possono formulare delle ipotesi sul meccanismo di reazione con cui si svolge la reazione, ma mai può essere considerato certo. Il processo globale di una reazione chimica può essere determinato a livello molecolare da una serie di *stadi elementari* o *processi elementari*, i quali presentano una propria energia di attivazione e una costante di velocità k . Gli stadi devono essere sommati per dare la reazione bilanciata complessiva.



Gli stadi elementari sono classificati in base alla loro *molecolarità*, cioè al numero di molecole che reagiscono in ogni singolo stadio. Possono essere :

- *Mononucleari*, se coinvolge una molecola
- *Bimolecolare*, se coinvolge due molecole
- *Trimolecolare*, se coinvolge tre molecole. Evento poco probabile a meno che ci sia una concentrazione molto elevata o che due particelle si combinano e la terza, rimuove l'eccesso di energia prodotto dalla reazione tra le prime due, così da formare una specie stabile.

L'ordine di reazione corrisponde alla molecolarità dello stadio:

- Stadio mononucleare 1° ordine
- Stadio bimolecolare 2° ordine

Se uno degli stadi del processo è più lento degli altri, la velocità della reazione globale sarà uguale e la molecolarità dello stadio più lento determina l'ordine di reazione. Lo stadio più lento viene chiamato *stadio determinante la velocità di reazione*.

- *Omogenea*, se il catalizzatore è nella stessa fase della miscela di reazione.
Il catalizzatore viene consumato in uno stadio della reazione e rigenerato in un altro, in modo da non subire trasformazioni permanenti. Esso promuove un nuovo meccanismo di reazione i cui stadi hanno un'energia di attivazione più bassa di quelli della reazione non catalizzata. Si deduce che:
 - Il calore D E della reazione è uguale a quella non catalizzata
 - Non influenza la posizione dell'equilibrio, ma modifica la velocità in quanto diminuisce l'energia di attivazione di entrambi i processi da sx a dx e da dx a sx.
 - Catalisi acida e basica
- *Eterogenea*, se non è in fase con la stessa miscela. Viene definita anche *catalisi superficiale*, perché avviene per adsorbimento chimico (chemiadsorbimento) dei reagenti sulla superficie del catalizzatore. Le molecole dei reagenti, depositandosi in certi siti della superficie, detti centri attivi, (punti imperfetti della superficie, come fessurazione) creano dei legami in cui le molecole reagiscono e subiscono un riordinamento elettronico. Il catalizzatore viene usato allo stato poroso. L'attività di un catalizzatore solido viene distrutta al di sopra di una certa temperatura, che generando il riscaldamento determina la scomparsa dei centri attivi. I catalizzatori più comuni sono i metalli di transizione e ossidi di metalli. Possono perdere le loro proprietà per effetto della temperatura e azioni meccaniche. Vengono, inoltre, avvelenati da sostanze quali l'acido cianidrico o il piombo che bloccano i centri attivi. Nella loro attività i catalizzatori solidi sono altamente specifici, cioè catalizzatori diversi promuovono prodotti di reazione diversi.
 - Ossido di carbonio e idrogeno = miscela di idrocarburi
 - Ossidazione dell'ammoniaca a ossido di azoto che viene fatta su catalizzatori a base di platino. Sintesi di Haber.
$$\text{N}_2\text{g} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$
 - Ossidazione di SO₂ a SO₃ per la formazione dell'acido solforico.
 - Convertitore catalitico, dispositivo installato sulle marmitte di scarico delle automobili. I gas di scarico sono ossido di carbonio, idrocarburi incombusti C_xH_y, combustione incompleta degli idrocarburi del carburante, ossidi di azoto e particolati (fuliggine). Questi gas di scarico vengono mescolati con aria e introducendoli nel convertitore hanno inizio le ossidazioni da CO a CO₂, la combustione degli idrocarburi da CO₂ a H₂O e l'ossidazione di NO a N₂. I catalizzatori essendo avvelenati da piombo, è necessario usare benzine prive di piombo.

SINTESI:

- Ogni catalizzatore ha il proprio specifico modi di funzionamento
- In generale un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione
- Abbassare E_a fa aumentare la costante di velocità, k , e di conseguenza la velocità di reazione.
- Aumenta la velocità della reazione diretta e inversa
- Non dà più prodotto rispetto a una senza catalizzatore, ma dà più rapidamente il prodotto
- Fornisce un cammino differente per la reazione, una nuova via a energia più bassa.

EQUILIBRIO CHIMICO

$$K_p = \frac{(P_c)^c (P_d)^d}{(P_a)^a (P_b)^b} = \frac{\left(\frac{nc}{V}\right)^c \left(\frac{nd}{V}\right)^d}{\left(\frac{na}{V}\right)^a \left(\frac{nb}{V}\right)^b} RT^{d+c-a-b} = K_c RT^{D_n}$$

$$K_p = K_c (RT)^{D_n}$$

La legge di azione delle masse può essere anche espressa attraverso la costante K_c dove stabilisce l'equilibrio di una reazione in funzione delle concentrazioni, ed essa è costante a temperatura costante.

NOTA : Le costanti di equilibrio sopra citate derivano da una derivazione cinetica. Non si esprimono in valore assoluto, ma si considera il rapporto tra le concentrazioni. Se k è piccola, significa che la reazione è spostata pochissimo a destra ($K = 1 \cdot 10^{-30}$). Se k è grande, la reazione è spostata a destra ($K = 1 \cdot 10^{22}$), mentre se $K = \infty$, la reazione va a completamento, cioè tutto il reagente si trasforma in prodotto. Infine se k è intermedia, all'equilibrio sono presenti sia i reagenti sia i prodotti con quantità non trascurabili, ($K=5$).

UTILIZZO DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

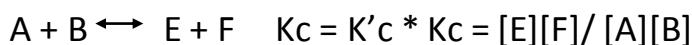
La costante di equilibrio può dare:

- *Interpretazioni qualitative* :
 K_p o $K_c \gg 1$ favorire i prodotti e la reazione è spostata a destra
 K_p o $K_c \ll 1$ favorire i reagenti e la reazione è spostata a sinistra
- *Un calcolo delle concentrazioni all'equilibrio*: conoscendo il valore di K e le concentrazioni iniziali, si possono determinare quelle all'equilibrio e controllare il processo
- *Previsioni della direzione di una reazione*:
nel caso in cui una reazione non sia all'equilibrio è necessario determinare il quoziente di reazione .
dal confronto del valore Q con K si ha:
 - $Q > K$, significa che i prodotti sono in maggiore quantità rispetto all'equilibrio, quindi Q deve diminuire e la reazione si sposterà verso sinistra a favore dei reagenti.
 - $Q < K$, significa che i reagenti sono in quantità maggiori rispetto all'equilibrio, quindi Q deve aumentare e la reazione si sposterà a destra, a favore dei prodotti.
 - $Q = K$, la reazione è all'equilibrio.

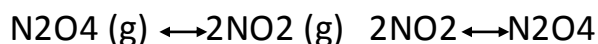
QUOZIENTE DI REAZIONE

È un'espressione che contiene le pressioni parziali dei prodotti e dei reagenti in condizioni diverse da quelle standard:

$$Q_p = \frac{(P_c)^c (P_d)^d}{(P_a)^a (P_b)^b} \quad \text{per le pressioni parziali}$$



NOTA 2 : Quando si scrive una reazione nella direzione opposta, la costante di equilibrio diventa il reciproco della costante di equilibrio originale.



$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 * 10^{-3} \quad K' = \frac{1}{k} = 216$$

NOTA 3:

- Le concentrazioni delle specie reagenti nella fase condensata sono espresse in M. invece nella fase gassosa, possono essere espresse in M o in atm
- Le concentrazioni di solidi, liquidi puri e solventi non appaiono nella costante di equilibrio
- La costante di equilibrio è adimensionale
- Bisogna specificare l'equazione bilanciata a cui si riferisce la temperatura

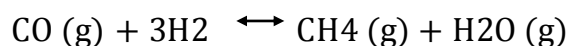
SPOSTAMENTO DELL' EQUILIBRIO – PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

Principio dell'equilibrio mobile: *“ un sistema in equilibrio che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento e raggiungere un nuovo stato di equilibrio, in cui si può favorire o sfavorire la formazione di prodotti “*

Lo stato di equilibrio può essere alterato in diversi modi:

- *Variazione di concentrazione :*
 se viene diminuita la concentrazione dei prodotti, con l'allontanamento, l'equilibrio si oppone a tale fenomeno consumando i reagenti e l'equilibrio si sposta a destra.
 Se viene diminuita la concentrazione dei reagenti, l'equilibrio si opporrà a tale fenomeno consumando i prodotti e l'equilibrio si sposterà a sinistra
 Con un aumento della concentrazione dei prodotti, sposta l'equilibrio verso i reagenti.
 Con un aumento della concentrazione dei reagenti, sposta l'equilibrio verso i prodotti.

Esempio: sintesi del metano



$$K_c = \frac{[CH_4][H_2O]}{[CO][H_2]^3} \quad t = \text{costante}$$

Si ha un allontanamento del vapore acqueo con uno spostamento dell'equilibrio verso destra

NOTA: le reazioni di scambio si possono far avvenire nel senso in cui si formano i composti volatili. Allontanando uno dei prodotti dall'ambiente di reazione, si impedisce ai sistemi di raggiungere l'equilibrio.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{DH_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ Clapeyron}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ Arrhenius}$$

Aggiungendo un **catalizzatore** al sistema, non determina un cambiamento della K, della posizione del sistema di equilibrio, ma il sistema raggiunge prima l'equilibrio. Il catalizzatore abbassa unicamente l'energia di attivazione per la reazione diretta e inversa.

DERIVAZIONE TERMODINAMICA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Consideriamo una generica reazione $aA + bB = cC + dD$. L'energia libera di Gibbs è una funzione di stato

$$G = H - TS$$

Dalla termodinamica sappiamo che $H = U + PV$ in cui U è l'energia interna del sistema, quindi:

$$G = U + PV - TS$$

Dal Primo Principio della Termodinamica : $U = Q - W$

$$G = Q - W + PV - TS$$

Differenziano :

$$DG = DQ - DW + PDV + VDP - TDS + SdT$$

Per processi all'equilibrio:

$$DQ_{rev} = PDV \quad DG = DQ_{rev} - PDV + PDV + VDP - TDS - SdT \quad DG = DQ_{rev} + VDP - TDS - SdT$$

Dal Secondo Principio della Termodinamica $DQ_{rev} = TDS$ e se la trasformazione è isoterma $DT = 0$ $DG = VDP$

Applicando l'Equazione di stato dei gas perfetti $PV = nRT$,

$$DG = RT/P DP$$

Se consideriamo una mole di sostanza, la variazione di energia libera è data dallo stato iniziale di G° alla pressione $P^\circ = 1 \text{ atm}$, allo stato finale G con una pressione P:

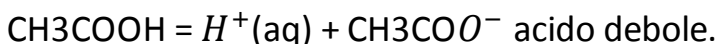
$$\int_{G^\circ}^G DG = RT \int_{G^\circ}^G Dp/P \quad G - G^\circ = RT \ln P/P^\circ \quad (1 \text{ mole di gas})$$

$$\text{Per } n \text{ moli: } nG = nG^\circ + nRT \ln (P/P^\circ)$$

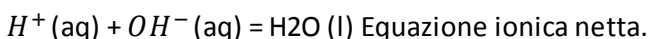
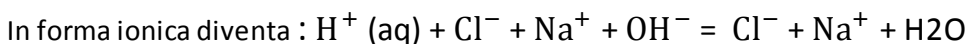
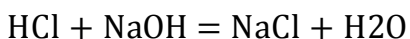
$$DG = \sum G \text{ prodotti} - \sum G \text{ reagenti}$$

dove le pressioni dei reagenti e prodotti sono diverse dal quelle standard.

$$DG = cDG^c + cRT \ln p_c/P + dDG^d + dRT \ln p_d/P - a DG^a - a RT \ln p_a/P - b DG^b - bRT \ln p_b/P$$



Quando un acido e una base reagiscono, si ha una **neutralizzazione**, ovvero che si neutralizzano a vicenda e dalla combinazione degli ioni H^+ e OH^- si ha la formazione dell'acqua.



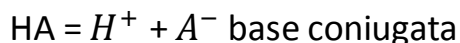
L'ammoniaca produce ioni OH^- , perché reagendo con l'acqua forma idrossido di ammonio NH_4OH che si dissocia in ione ammonio NH_4^+ e ione idrossido OH^- .



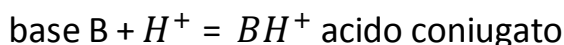
La teoria di Arrhenius non è più valida se la dissociazione avviene in solventi diversi dall'acqua.

DEFINIZIONE DI ACIDI E BASI DI BRONSTED E LOWRY

Un acido è una sostanza che cede protoni trasformandosi nella sua base coniugata:



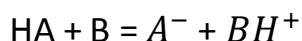
Una base è una sostanza che possiede coppie elettroniche solitarie, acquista protoni trasformandosi nel suo acido coniugato:



Se l'equilibrio di deprotonazione acida è spostata a destra, più è forte l'acido e più è debole la base coniugata. Se l'equilibrio di deprotonazione basico è spostato a destra, più è forte la base e più è debole il suo acido coniugato.

Il protone H^+ ha una elevata carica e per questa sua caratteristica riesce ad avvicinarsi alle nuvole elettroniche delle molecole, risultando molto reattivo.

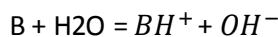
Esempio di Processo acido-base



Il protone quando interagisce con una molecola d'acqua, forma il catione H_3O^+ detto ossonio. Bisogna tenere conto che, in una soluzione acquosa, il grado di dissociazione non è definito. Perciò si parla generalmente di ioni H_3O^+ , chiamato **idronio**.

Le reazioni acido-base sono reazioni di trasferimento protonico e i sistemi acido-base sono chiamati **sistemi protolitici**. Le sostanze che a seconda dei casi si possono comportare come un acido o come una base, esempio acqua, vengono definiti **anfiprotici**. I solventi che sono completamente inerti al trasferimento di protoni sono detti aprotici, esempio i composti organici.

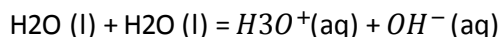
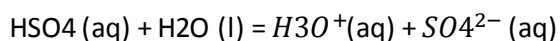
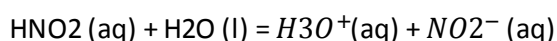
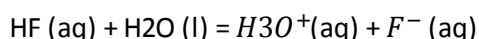
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \text{ costante di dissociazione acida}$$



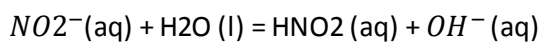
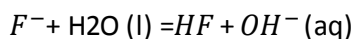
$$K_b \text{ costante di dissociazione basica} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Esempi:

Gli Acidi Deboli sono elettroliti deboli

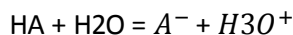


Le Basi deboli sono elettroliti deboli

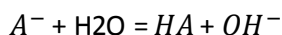


K_a e K_b danno una misura quantitativa della forza degli acidi e delle basi. Inoltre non compare la concentrazione dell'acqua, poiché essendo un solvente presenta una ionizzazione limitata e si può ritenere costante e inglobata nel valore stesso della costante. Quanto più è bassa la costante di dissociazione, più l'equilibrio è spostato a sinistra e l'acido o la base sono deboli. K_a e K_b hanno valori che variano per potenze di 10 e si è voluto esprimerli con il logaritmo naturale negativo: pK_a e pK_b .

Il prodotto delle costanti $K_a \cdot K_b$, per tutte le coppie acido-base coniugate nello stesso solvente sono costanti a temperatura costante. Se consideriamo un acido HA e la sua base coniugata A^- , in una soluzione acquosa diventa:



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \text{ costante di dissociazione acida}$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

K_w è il prodotto ionico dell'acqua, che è costante a temperatura costante. Ha valore $1 \cdot 10^{-14}$ a 25°C. se passiamo ai logaritmi diventa: $pK_a + pK_b = pK_w = 14$, da cui $pK_a = 14 - pK_b$ e $pK_b = 14 - pK_a$

ACIDI POLIPROTICI E BASI POLIPROTICHE

La forza acida dipende dall'energia di dissociazione del legame H—X. L'energia diminuisce dall'alto verso il basso con l'aumento della dimensione dell'atomo X e per questo motivo gli elementi del gruppo 16 e 17 aumenta dall'alto verso il basso nonostante una diminuzione dell'elettronegatività di X. $HF < HCl < HBr < HI$

Una molecola si comporta come una base se è minore l'elettronegatività dell'atomo con cui H è legato e se è maggiore la carica negativa dell'intera molecola. $NH_3 > H_2O > HF$

Gli ossiacidi presentano una struttura R—O—H. la forza acida aumenta con l'aumentare dell'elettronegatività del radicale R e più facilmente cede il protone, con l'allontanamento di carica elettronica dal legame O—H. R = Cl, Br I.

L'elettronegatività di R aumenta:

- Aumento del numero di atomi elettronegativi (ossigeno e cloro)
 $H-O-Cl$ acido ipocloroso < $H-O-ClO$ a. cloroso < $H-O-ClO_2$ a. clorico < $H-O-ClO_3$ a. perclorico.
L'acidità aumenta con l'aumento del numero di ossidazione del cloro, azoto e zolfo.
- Ossiacidi che hanno il medesimo atomo centrale Z ma differenti quantità di gruppi legati.

Negli ossiacidi poliprotici la dissociazione avviene gradualmente e le costanti diminuiscono con l'aumentare delle dissociazioni perché l'allontanamento di carica negativa della molecola rende più difficile l'allontanamento.

ACIDI E BASI DI LEWIS

Una base è una specie, atomo, molecola,ione che possiede una coppia elettronica non condivisa e può formare un legame covalente con un atomo in grado di accettare un doppietto elettronico. Un acido è una specie che può formare un legame covalente accettando una coppia elettronica da una base.

La base viene detta donatrice, l'acido è l'accettore. Il composto ottenuto è chiamato addotto o complesso. Gli acidi sono detti elettrofili, perché accettano coppie elettroniche, mentre le basi sono dette nucleofile perché cedono coppie elettroniche a nuclei.

Sono acidi di Lewis:

- Molecole o atomi con ottetti incompleti, composti covalenti degli elementi del 13° gruppo.
- Protone, cationi metallici e anioni metallici.
- Composti che accettando coppie elettroniche, espandono la sfera di valenza.

Sono basi di Lewis:

- Tutti gli ioni negativi
- Molecole che hanno coppie solitarie da donare
- Sostanze con doppi legami capaci di donare elettroni pigreco.

In sostanza le basi di Bronsted sono basi anche per Lewis, mentre gli acidi di Bronsted sono per Lewis complessi, in cui l'acido è già combinato con la base.

AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA

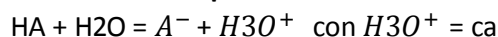
L'acqua pura allo stato liquido è un debole elettrolita anfiprotico. L'equilibrio di dissociazione è :

Soluzione ACIDA	$\text{pH} < 7$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$
Soluzione NEUTRA	$\text{pH} = 7$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$
Soluzione BASICA	$\text{pH} > 7$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$

DETERMINAZIONE DEL pH

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI DI ACIDI E DI BASI

- **Acidi forti monoprotici :**



La concentrazione molare degli ioni idronio è uguale alla concentrazione iniziale, per cui:

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

- **Basi forti monoprotici :**

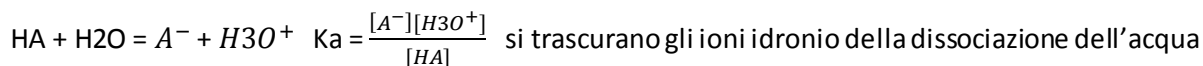


La concentrazione molare degli ioni OH⁻ è uguale alla concentrazione iniziale, per cui:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

- **Acidi deboli :**



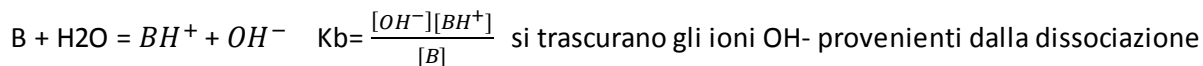
e si considera che $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $K_a = \left[\frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{HA}}\right]^2$, ma $\text{HA} = c_a - [\text{A}^-]$ ed essendo l'acido poco dissociato e la soluzione poco diluita $c_a \gg [\text{A}^-]$, $[\text{HA}] = c_a$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a * [\text{HA}] = K_a * c_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a * c_a)^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_a$$

- **Base debole :**



dell'acqua e si considera che $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$ e $K_b = \frac{\text{OH}^{-2}}{[\text{B}]}$, ma $[\text{B}] = c_b - [\text{OH}^-]$ ed essendo la base poco dissociata e la soluzione poco diluita $c_b \gg [\text{OH}^-]$, $[\text{B}] = c_b$.

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b * [\text{B}] = K_b * c_b$$

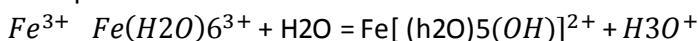
$$[\text{OH}^-] = (K_b * c_b)^{1/2}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c_b$$

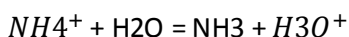
MISURA SPERIMENTALE DEL pH

- I cationi metallici idratati provenienti da elementi del Gruppo I e II ($Na^+, K^+ ..$) che derivano da basi forti, non reagiscono con l'acqua e non si idrolizzano. Infatti i legami O—H delle molecole d'acqua con i sei primi vicini di cationi idratati, indebolizzano tale legame, con cessione del protone se è maggiore la carica e piccole le dimensioni dello ione metallico idratato. Siccome i metalli alcalini e alcalino-terrosi hanno grosse dimensioni e bassa densità di carica, si comportano da acidi deboli e non reagiscono con l'acqua. Invece gli ioni metalli, hanno un'elevata densità di carica e piccole dimensioni, perciò reagiscono con l'acqua dando idrolisi.

Esempio :



- I cationi che provengono da basi deboli si comportano da acidi forti e reagiscono con l'acqua, dando idrolisi acida :



$$K_i = K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_a * K_b = K_w \quad K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

Reazione di una base forte con un acido forte KCl, NaCl, NaNO ₃	pH = 7 Neutra
Reazione di una base forte con un acido debole KCN, CH ₃ COONa, NaClO	pH > 7 Basica
Reazione di una base debole con un acido forte NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , AlCl ₃ ,	pH < 7 Acida
Reazione di una base debole con un acido debole NH ₄ CN, Fe(NO) ₂	K _a = K _b Ph = 7 K _a > K _b pH < 7 K _a < K _b pH > 7

Si parla di:

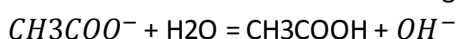
- Idrolisi neutral se $K_a = K_b$
- Idrolisi acida se $K_a > K_b$
- Idrolisi Basica se $K_a < K_b$

CALCOLO DEL pH DELLA SOLUZIONE DI UN SALE DI CONCENTRAZIONE Cs.

Possono essere:

- **Sale formato da acido debole e base forte.**

Prendiamo per esempio il sale CH₃COONa (acetato di sodio), derivato dall'acido acetico, con $K_a = 1,8 * 10^{-5}$ e NaOH, base forte. Il sale in acqua si dissocia completamente in ioni Na^+ e CH_3COO^- . Solo lo ione acetato reagisce con l'acqua nella seguente reazione:



$$K_i = K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Se Cs non è troppo diluita, la concentrazione degli ioni OH⁻ sono trascurabili : $[OH^-] = [CH_3COOH] = OH^- \wedge 2$, ma $[CH_3COO^-] = cs - [OH^-]$ ed essendo la base poco dissociata e la soluzione poco diluita $cb \gg [OH^-]$, $[B] = cb$.

Titoliamo 100 ml di una soluzione acido debole CH₃COOH con una base forte NaOH . Il punto di equivalenza si ha quando sono scendi 100 ml di base. Quando tutto l'acido iniziale ha reagito con la base, il sale che si è formato è soggetto a un'idrolisi alcalina e il pH > 7. Se continuassimo a far scendere altro volume, ph > per la presenza di ioni OH. Può essere rappresentato graficamente, attraverso un diagramma dove il pH è in funzione del volume. A un valore iniziale pH = 2.87 e V = 0, con l'aumento del titolante fino a raggiungere i 100 ml, il pH cresce notevolmente per aggiunta di una piccola goccia di base. In questo caso, deve però comparire un intervallo di viraggio tra 7 e 11 e può solo essere usata la Fenolftalina. È presente, inoltre il punto di semiequivalenza che corrisponde al titolante necessario per reagire con la metà degli equivalenti dell'acido e corrisponde alla metà del volume necessario per raggiungere il punto di equivalenza. In parole pratiche è un punto intermedio. Ha un valore di 4,75.

- Titolazione di una base debole con un acido forte.
- La titolazione procede in modo analogo, solo che si ha la diminuzione del pH in funzione del volume, ma il punto equivalente si ha < 7 e viene messo in evidenza dall'indicatore metilarancio. Il punto di semiequivalenza corrisponde alla presenza di una soluzione tampone formata da una base debole e dal suo sale con un acido forte. $pH = 14 - pK_b$.

ANFOTERISMO

Sono sostanze anfotere o anfotili, quelle che a seconda delle condizioni, possono comportarsi da donatori o da accettori di protoni. Oltre all'acqua possono essere:

- Anioni intermedi di un acido poliprotico
- Idrossidi metallici: Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Zn(OH)₂. Il catione metallico può formare ioni complessi con l'acqua e gli ioni OH. Per esempio :
 $Al[(OH)_3(OH_2)_3] + OH^- = H_2O + [Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$
 $Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$ ione tetraidrossoalluminato
 Invece in presenza di ioni idronio, l'idrossido si comporta da base per formare cationi idratati:
 $[Al(OH)_3(OH_2)_3] + 3 H_3O^+ = [Al(OH_2)_6]^{3+} + 3H_2O$
 $Al(OH)_3 + 3H_3O^+ = Al^{3+} + 6H_2O$
- Amminoacidi di formula H₂N—R—COOH. Sono presenti il gruppo ammonico (basico) e carbossilico (acido). Si chiama punto isoelettrico il valore pH per cui la concentrazione delle due forme è uguale.
 $+NH_3—R—COOH = H_2N—R—COO^-$

EQUILIBRI DI SOLUBILITA'

C'è un limite alla quantità di solute che può essere solubilizzato in un determinate solvente. Ciò dipende dalla natura , dalle forze intermolecolari e dalla T.

Una soluzione è satura se è stata sciolta una massima quantità possibile di un dato soluto a una certa T. la concentrazione del soluto in soluzione nella soluzione satura si dice solubilità. Se aggiungiamo un soluto soluto in una soluzione già satura, il soluto non si scioglie più, precipita e si aggiunge al corpo di fondo. Si determina un equilibrio dinamico tra il precipitato e la soluzione satura, detto equilibrio eterogeneo.

Gli equilibri di solubilità coinvolgono soluzioni acquose di soluti poco solubili.

Consideriamo la seguente reazione:

