



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1933A -

ANNO: 2016

A P P U N T I

STUDENTE: Bertelli Alessandro

MATERIA: Corso di chimica - prof. Savorani

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

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

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

Corso di chimica

La materia: tutto ciò che ha massa e volume.

Sostanza: forma unica e pura di $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ materia che presenta proprietà ben definite.

Le proprietà della materia

Fisiche: proprietà di una sostanza di $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ per sé, senza combinarsi o trasf in un'altra sostanza(massa colore densità...)

Chimiche attitudine di una sostanza a mutarsi in un'altra, determinabili modificando l'identità della sostanza. (infiammabilità corrosività...).

Intensive : non dipende dall'entità del campione (somma proprietà delle varie parti = proprietà sostanza nel complesso) (pressione temperatura...)

Estensive dipendono dall'entità del campione (massa, volume...)

Trasformaz. Fisiche: cambia stato di aggregaz.(cambiamento o transiz di stato) Ma non composiz.

Trasformazioni chimiche: cambia la composiz. della sostanza che si trasforma in un'altra., espresse con equazioni chimiche.

Stati di aggregazione della materia

Solido= forma e volume

Liquido= volume proprio, no forma

Aeriforme= no forma, no volume

Transizione di fase

(cambiamento di stato)

Trasformazione in un sistema termodinamico da uno stato all'altro che comporta un cambiamento delle proprietà fisiche (capacità termica in particolare)

da solido a liquido: fusione

da liquido a gassoso: vaporizzazione

da gassoso a plasma :ionizzazione

da plasma a gassoso: deionizzazione

da gassoso a liquido: liquefazione

da liquido a solido:solidificazione

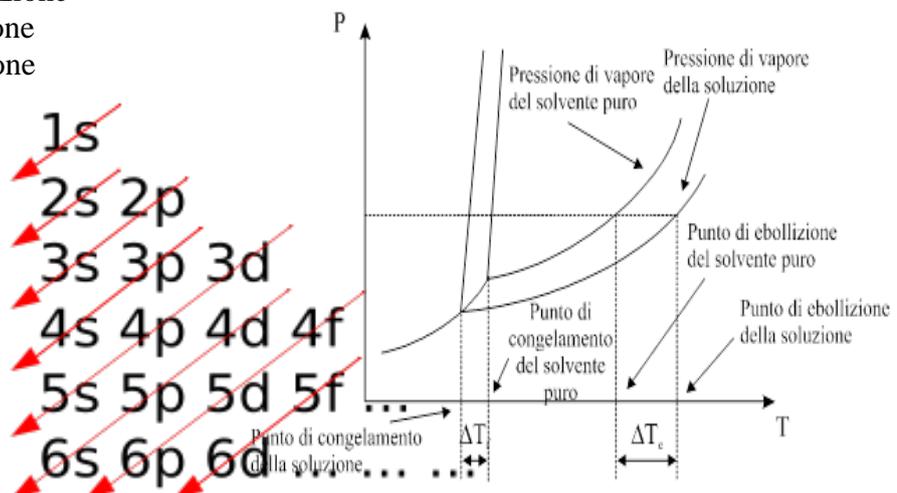
da solido a gassoso:sublimazione

da gassoso a solido: Brinamento o deposizione

Gli Elementi

Un elemento è una sostanza costituita da una sola specie di atomo.

Una molecola è formata da 2 o più atomi legati tra loro.



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

in un numero di molecole identiche, ciascuna costituita dallo stesso numero di atomi disposti in identico modo" da cui

Frazione in massa = massa dell'elemento/massa del composto

Percentuale in massa = frazione * 100

-Legge delle proporzioni multiple (Dalton): Se A e B reagiscono per formare due composti (AB e AB₂) le diverse masse di B che si combinano con una massa A possono essere espresse come rapporti di numeri interi piccoli.

Es:	Azoto (g)	Ossigeno(g)	Quantità fissa di N che si combina con O	Quantità di O che reagisce con N
N ₂ O	28	16	14	8
NO	14	16	14	16
N ₂ O ₃	28	48	14	24
NO ₂	14	32	14	32

-Postulati di Dalton:

1. Tutta la materia è costituita da ATOMI, particelle di un elemento increabili e indistruttibili.
2. Gli atomi di un elemento non si possono trasformare in un altro elemento, si ricombinano
3. Massa e proprietà sono esclusive di ogni elemento
4. I composti derivano dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di diversi elementi

-Legge dei rapporti multipli in volume (Gay-Lussac): Nelle reazioni tra sostanze gassose i volumi di reagenti e prodotti, a pressione e temperatura costante, stanno tra di loro in rapporti di numeri interi e semplici

-Principio di Avogadro: Volumi uguali di gas nelle stesse condizioni di T e p contengono lo stesso numero di particelle (concepisce molecole biatomiche).

Regola di Cannizzaro: le quantità in peso di uno stesso elemento, contenute in molecole di sostanze diverse, sono multiple di una quantità da ritenersi peso atomico dell' elemento.

Gli esperimenti sull' atomo:

Thomson e la scoperta dell'elettrone grazie al tubo catodico:

Gas all' interno di un tubo catodico, spara un fascio di raggi catodici rilevati da una lamina di solfuro di zinco sul fondo, sottoposto a campo magnetico il fascio devia di un certo raggio di curvatura r. Applicando un campo magnetico il fascio è riportato al centro.

Dimostra l' esistenza di particelle negative e positiva

Determina il rapporto massa/carica

Elabora inoltre un modello atomico secondo il quale gli elettroni negativi erano racchiusi all'interno di una massa positiva che bilanciava la carica negativa.

Millikan

Attraverso un nebulizzatore fa cadere delle gocce all'interno di un gas immerso in un campo elettrico, con dei raggi X strappa alcuni elettroni dal gas che si depositano sulle gocce d'olio attratte dal polo positivo, bilanciando la forza di gravità.

$Q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ conoscendo la carica calcola la massa con le equazioni di Thomson.

La mole è una grandezza del SI il simbolo è mol = quantità di sostanza che contiene tante unità elementari quanti sono gli atomi in 0,012 Kg di carbonio 12.

Una mole di una certa sostanza pesa in grammi il corrispondente dei pesi atomici degli atomi che la compongono e contiene 6.02×10^{23} atomi (numero di avogadro)

Legge di Richter : Se due elementi reagiscono tra di loro, le stesse quantità relative reagiscono con un terzo elemento. Il peso equivalente è definito come la quantità in grammi di quell'elemento che reagisce con 1 grammo di idrogeno.

Es.: 4 Atomi di H + 1 di C = CH₄

4 Atomi di Cl + 1 di C = CCl₄

Per analizzare una sostanza bisogna:

- determinare la composizione elementare (quanti elementi e percentuali in peso)
- determinare la formula minima
- determinare il peso molecolare

Esercizio tipo: dati: 194.2 = peso molecolare. K=40.2 % Cr=26.9% O=32.9%

supponiamo di avere 100 g di sostanza

molK= 40.2/39.1(uma)=1.03

molCr=0.52

molO=2.05

N. Atomi K=1.03/0.52=2 Cr=2 O=4

sostanza : K₂CrO₄

Le onde elettromagnetiche

-La lunghezza d'onda λ : distanza percorsa dall' onda in un ciclo

-La frequenza: numero di creste che vengono prodotte in un punto nell' unità di tempo (numero di cicli al secondo) $1/t$ t=tempo di un ciclo.

-Spettro del visibile: da 380 a 780 nm di lunghezza d'onda.

Spettroscopia atomica

L'atomo eccitato emette frequenze luminose tipiche di ciascun atomo, gli stessi atomi sono in grado di assorbire le onde elettromagnetiche delle frequenze che son in grado di emettere.

Lo spettro di emissione è caratterizzato da alcune righe caratterizzate dalle lunghezze d'onda emesse. La lunghezza d' onda di ogni onda emessa dallo spettro di emissione dell' idrogeno è

$\lambda = 3.64 \cdot 10^{-17} * (n^2 / (n^2 - 4))$ con $n > 2$. questa viene detta serie di Balmer (identifica solo lo spettro visibile).

Rydberg elaborò una legge che permetteva di identificare tutte le lunghezze d'onda e non solo quelle visibili: $1/\lambda = R(\text{cost.}) (1/n_1^2 + n_2^2)$ con $n_1, n_2 \neq 0$ dove $n_2 > n_1$ e corrispondenti rispettivamente al livello energetico di partenza e quello di arrivo dell'elettrone quando effettua un salto energetico.

Gli elettroni di un atomo infatti potendo assumere solo alcuni livelli energetici (discreti) ed emettono di conseguenza solo alcune lunghezze d'onda e non l'intero spettro di emissione.

Il corpo nero

Sostanza capace di assorbire tutto lo spettro di emissione e in grado di emetterlo se riscaldato.

Caratterizzato da distribuzione asimmetrica dell'energia emessa.

All'aumentare della temperatura si ha la massima intensità a frequenze maggiori.

Secondo la teoria classica il corpo nero avrebbe dovuto emettere raggi x e persino raggi gamma. (Catastrofe del corpo nero). Planck ipotizzò che lo scambio di energia avvenisse tramite pacchetti discreti detti Quanti la cui energia era $E=h\nu$ $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ js e ν = frequenza. Di conseguenza

della quantità di moto Δmv sono correlate dall'espressione $\Delta x \Delta v \geq h/4\pi m$

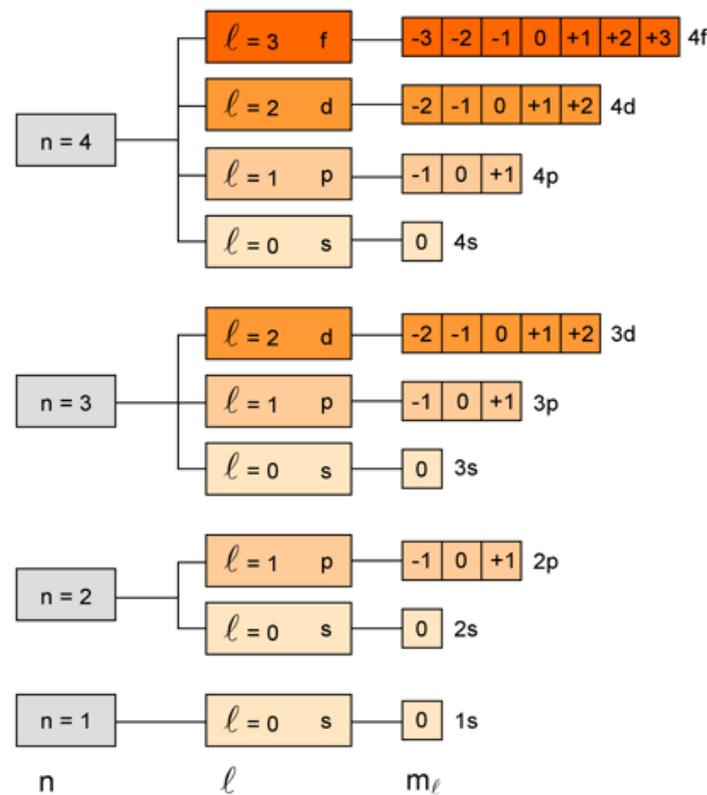
Questo principio implica che non si possono conoscere contemporaneamente velocità e posizione di una particella. Maggiore è la precisione con cui conosciamo la sua posizione, minore sarà quella della velocità e viceversa. Quando le masse sono estremamente piccole la loro imprecisione aumenta di conseguenza. Il modello di Bohr, che definisce gli elettroni stazionari su precise orbite, risulta quindi incorretto.

Schrodinger

Propose un'equazione matematica (equazione d'onda) risolvibile solo per l'atomo dell'idrogeno

Le sue soluzioni, indicate con Ψ (psi) e chiamate funzioni d'onda descrivono gli stati possibili dell'elettrone. Hanno significato fisico solo quelle soluzioni che corrispondono a stati di energia stazionari. Ad ogni valore di Ψ è collegato un valore di E (autovalori). Ψ^2 rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone in un punto nello spazio di coordinate xyz. Il prodotto $\Psi^2 dV$ dà la probabilità di trovare l'elettrone in un volume avente centro nel punto di coordinate xyz. In questo modo si specifica solo dove è più probabile che sia localizzato l'elettrone. Si definisce quindi la meccanica quantistica come di tipo probabilistico.

Le soluzioni delle equazioni per l'idrogeno: sono dipendenti da tre numeri interi n (numero quantico principale), l (numero quantico secondario), m (numero quantico magnetico) detti numeri quantici.



Ordine di riempimento degli orbitali :

Esiste una distanza ottimale tra gli atomi corrispondente all'energia minima.

Il legame polare è più corto di quello apolare.

Il legame triplo è più corto del doppio e così via.

L'energia minima della molecola viene raggiunta quando la distanza degli atomi che la compongono permette l'equilibrio tra forze attrattive tra protoni ed elettroni e forze repulsive tra protoni e tra elettroni, questa distanza è dell'ordine degli amstrong.

Il legame ionico

Il legame ionico è un legame di natura elettrostatica a cui partecipano gli elementi rispettivamente del 1° e del 2° gruppo e del 15°,16°,17° gruppo.

Gli elettroni son trasferiti da un atomo a bassa energia di ionizzazione ad uno con una maggior affinità elettronica. Si creano quindi due ioni di carica opposta che si attraggono con grande forza.

Gli atomi vanno a costituire un reticolo cristallino che contribuisce ad abbassare l'energia del sistema

L'**energia reticolare** viene misurata utilizzando un ciclo termodinamico detto ciclo di Born-Haber. (possibile domanda d'esame).

Nel caso di NaCl si parte da cloro e sodio allo stato naturale, si portano quindi allo stato gassoso.

Essendo il cloro, a temperatura ambiente, allo stato gassoso, si separa la molecola di Cl₂ in atomi singoli utilizzando una certa energia di dissociazione.

Per il sodio è prevista invece una certa energia di sublimazione per passare dallo stato solido a quello gassoso. Quindi la formazione di ioni prevede una certa energia di ionizzazione per il sodio e una certa energia relativa all'affinità elettronica del cloro. L'energia liberata durante la formazione del reticolo è l'energia reticolare. La somma di tutti questi valori è = all' **energia di formazione del solido ionico**.

$E_f = E(\text{reticolare}) + E(\text{sublimazione Na}) + E(\text{dissociazione Cl}) + E(\text{ionizzazione Na}) + E(\text{affinità Cl})$
e di conseguenza

$E(\text{reticolar}) = E_f - (E(\text{sublimazione Na}) + E(\text{dissociazione Cl}) + E(\text{ionizzazione Na}) + E(\text{affinità Cl}))$

L'energia reticolare si può anche calcolare utilizzando il modello elettrostatico:

questo si basa sulla disposizione degli atomi all'interno del reticolo.

L'energia necessaria affinché gli elementi cedano o acquistino elettroni è fornita dalla stabilizzazione del reticolo. L'energia reticolare può essere calcolata considerando la geometria del reticolo cristallino. Ad esempio il cloruro di sodio forma cristalli di simmetria cubica dove ogni atomo di sodio è circondato da 6 di cloro e viceversa. Si dice quindi che il numero di coordinazione di Na e di Cl è = 6. Se chiamiamo "d" la distanza tra 2 atomi adiacenti, ogni atomo è circondato da altri 6 a distanza d di carica opposta, da 12 ioni dello stesso segno a distanza $\sqrt{2} d$, da 8 di carica opposta a distanza $\sqrt{3}d$ e così via, quindi:

$$E_r = N(- 6 \frac{z^2}{4\pi\epsilon_0 d} + 12 \frac{z^2}{\sqrt{2}(4\pi\epsilon_0 d)} - 8 \frac{z^2}{\sqrt{3} (4\pi\epsilon_0 d)} + \dots) = -N \frac{z^2}{(4\pi\epsilon_0 d)} (6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \dots)$$

dove z è la carica dello ione e N il numero di ioni presenti nel cristallo.

Il termine tra parentesi indicato con la lettera M è detto costante di Madelung ed è sempre maggiore di 1. Questa dipende dal numero di coordinazione degli ioni:

Struttura cristallina	Costante di Madelung
Zincoblenda (ZnS) 4:4	1,63806
Wurtzite (ZnS) 4:4	1,64132
Salgemma (NaCl) 6:6	1,747558
Cloruro di cesio (CsCl) 8:8	1,762670
Rutilo (TiO ₂) 6:3	4,816

son percepibili visivamente nella conformazione geometrica.

Teoria del legame di valenza

- Il legame covalente si forma per sovrapposizione di due orbitali atomici secondo il criterio della massima sovrapposizione.
- Gli orbitali sovrapposti contengono al massimo 2 elettroni con spin opposti (pauli).
- Legame lungo l'asse principale -->sigma (il 1° che si forma), gli altri sovrapposti lateralmente son detti pi-greco.
- Un legame multiplo ha sempre solo un legame sigma e gli altri pi-greco.

Ibridazione

es. orbitale sp^3 --> ibridazione di un orbitale s e 3 orbitali p con la formazione di 4 orbitali aventi tutti lo stesso livello energetico con forma in parte bilobata e in parte sferica.

Il fatto che uno di questi orbitali sia pieno non impedisce l'ibridazione, es: NH_3 (4 orbitali sp^3 di cui uno pieno).

Utilizzando le funzioni d'onda degli orbitali ibridi si possono spiegare gli angoli di legame.

Anche gli orbitali d possono esser usati per le ibridazioni.

La geometria delle molecole spiega le loro stesse proprietà --> ad esempio nel caso del metano CH_4 abbiamo dipoli e momenti dipolari che si annullano a vicenda di conseguenza il momento dipolare totale è uguale a 0, questo accade nelle molecole perfettamente simmetriche.

Teoria degli orbitali molecolari

VSEPR e la teoria del legame di valenza bastano per spiegare la geometria di una molecola ma per spiegarne le proprietà magnetiche, spettroscopiche e la delocalizzazione degli elettroni è necessaria la teoria degli orbitali molecolari M.O.

Ad esempio le teorie precedenti non spiegavano il perchè l'ossigeno liquido rimanesse sospeso tra 2 magneti al contrario dell'azoto.

Questa nuova teoria prevede orbitali che appartengono all'intera molecola trattati da un punto di vista quanto-meccanico. (funzioni d'onda densità di prob.).

Enunciati:

1. Gli elettroni di una molecola possono essere rappresentati (analogamente a quelli di un atomo) da funzioni d'onda ψ , dette ORBITALI MOLECOLARI, caratterizzate da propri numeri quantici che ne determinano la forma e l'energia.
2. Il quadrato della funzione d'onda ψ rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto dello spazio.
3. L'energia dell'orbitale, ottenuta risolvendo l'equazione di Schrödinger in modo approssimato per una certa funzione d'onda, corrisponde all'energia necessaria per allontanare l'elettrone dalla molecola.
4. I vari orbitali molecolari hanno delle forme rappresentabili con delle superfici limite che delimitano le regioni di spazio in cui è compresa la maggior parte della nuvola elettronica.
5. La distribuzione degli elettroni in una molecola viene effettuata secondo il principio di aufbau: gli elettroni vengono sistemati in orbitali molecolari di energia crescente seguendo il principio di esclusione di Pauli (al massimo 2 elettroni in ogni OM) e della regola della massima molteplicità di spin (Hund).

Le funzioni d'onda degli O.M vengono ottenute con metodi approssimati come l' LCAO ossia la combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici effettuata in 2 diversi modi: per somma ---> (orbitale di legame, probabilità massima di trovare l'elettrone tra i due nuclei) o per

Nel caso del benzene invece gli atomi di carbonio legano con legami pigrco i propri orbitali Pz, è così spiegata la risonanza poichè la teoria degli MO presuppone orbitali che appartengono a tutta la molecola.

Il Legame Metallico

Tutti gli atomi fanno parte dello stesso metallo e tutti gli elettroni sono delocalizzati in tutto il solido metallico. Si dice quindi che gli atomi navighino in un mare di elettroni. Questo legame è + o - forte a seconda del numero di elettroni con cui ciascun atomo contribuisce al legame.

La teoria delle bande:

nella teoria degli orbitali molecolari il numero di MO che si formano è uguale al numero degli orbitali che si legano. Se noi immaginiamo quindi un atomo con n orbitali atomici, un numero Na di tali atomi che si legano avranno $Na \cdot n$ orbitali molecolari le cui energie saranno talmente vicine da formare delle bande (energie continue).

Gli orbitali molecolari ad energia inferiore son occupati da elettroni di valenza e son detti **bande di valenza**. Gli orbitali molecolari a energia + alta formano **bande di conduzione**.

Il livello di Fermi è il + alto livello energetico occupato allo 0 assoluto. A temperature superiori gli elettroni si distribuiscono intorno al livello di Fermi (nessun elettrone per energie \gg livello F.).

In un metallo gli elettroni son liberi di muoversi all'interno della banda di valenza che non è mai piena. Lucentezza (diversi livelli di energia = diverse lunghezze d'onda emesse), conducibilità elettrica e termica dipendono da quest'ultima proprietà.

La conducibilità elettrica: Conduttori di 1° specie: i metalli solidi

La conducibilità è dovuta al movimento di elettroni al loro interno.

Quando si formano gli orbitali molecolari il loro grado di sovrapposizione dipende dalla distanza interatomica tra gli atomi del solido. Avendo le bande un'energia finita queste possono essere separate da intervalli energetici detti **Lacune di Energia**.

Se la lacuna di energia tra banda di valenza e banda di conduzione è nulla il metallo è un conduttore, se è compresa tra 0.6 e 1.1 eV è un semiconduttore, se è grande dell'ordine dei 5 eV è un isolante (diamante).

La conducibilità elettrica inoltre dipende dalla temperatura.

Nei semiconduttori la cond. Elett. Aumenta con l'aumentare della temperatura poichè alcuni elettroni distribuendosi intorno al livello di Fermi vanno ad occupare la banda di conduzione.

Nei conduttori invece diminuisce poichè aumenta la resistenza data dal moto termico degli atomi.

La superconduttività: si manifesta come resistenza nulla al passaggio di corrente.

I superconduttori a temperature elevate si comportano come i semplici conduttori mentre manifestano resistenza nulla a T prossime allo 0 K. (**temperatura critica**)

Lo spostamento di cariche elettriche produce un'energia che a queste temperature non viene dispersa ma rimbalza all'interno del superconduttore senza subire diminuzioni. Tuttavia portarli a tali temperature comporta un dispendio di energia maggiore rispetto a quella accumulabile.

Questi si comportano anche come diamagneti venendo respinti da qualsiasi campo magnetico.

Gli stati della materia

Lo stato gassoso: no forma, no volume, si comprime o si estende.

In un gas ideale le relazioni tra pressione, temperatura, volume e quantità son tutte lineari.

Non esiste nessun gas ideale anche se i comportamenti dei gas son molto simili a un modello ideale.

Un gas perfetto:

All'aumentare della temperatura la curva si schiaccia anche se l'area complessiva (rappresentante il numero di molecole, rimane uguale).

Distribuzione di maxwell -Boltzmann:

$v = \sqrt{3 RT/m}$ La massa del gas va a influenzare la velocità riferita al numero di molecole (la frazione di particelle che si trovano a una certa velocità).

Immaginando che le particelle urtino le pareti di un contenitore cubico di lato l utilizzando l' Ec ricavata dalle formule precedenti la pressione* l^2 ci riporta all' equazione di stato dei gas perfetti.

Legge di Graham

Si riferisce a:

Effusione --> uscita di un gas quando la pressione esterna è pari a 0.

Se son presenti + gas le particelle + piccole tendono ad uscire + velocemente di quelle grandi.

Diffusione--> velocità con cui un gas si miscela con un altro.

$v_{eff} \propto 1/\sqrt{M.M.}$ $v_a/v_b = M.M.b/M.M.a$ (In questo modo possiamo trovare la MM di un gas conoscendo l'altra e misurando la velocità di effusione di entrambi.)

$v_{eff} \propto \sqrt{T}$ ---> $v_{eff} \propto \sqrt{(T/MM)}$

Gas Reali.

In un volume grande le interazioni tra particelle son trascurabili inoltre il loro volume a disposizione per muoversi è praticamente uguale a quello del contenitore in cui si trovano.

Esercitando una certa pressione e restringendo il volume del contenitore le particelle inizieranno ad attrarsi tra di loro e a frenare gli urti con le pareti. Inoltre il volume proprio delle particelle a un certo punto occuperà molto del volume del recipiente e per questo lo spazio a loro disposizione per muoversi sarà = $V_{contenitore} - V_{particelle}$.

$(P + n^2 a/V^2) (V - nb) = n R T$ $a(n/V)^2 =$ pressione interna $b =$ coovolume--> volume uguale a 8 volte il volume molecolare.

A e b sono costanti indipendentemente da pressioni e temperature e sono detti coefficienti di Van der Waals. Variano da gas a gas.

Valori di $a < 1$ significano che queste molecole son talmente piccole che per quanto aumentiamo la pressione e diminuiamo il volume esse tenderanno sempre a respingersi (aumentando la loro stessa velocità) e per questo avranno valori maggiori rispetto ai gas ideali (chiedere a boff)

Pressione critica = pressione al di sopra della quale non c'è possibilità che una sostanza possa trasformarsi in vapore in presenza del liquido corrispondente.

Temperatura critica = temperatura sopra la quale una sostanza non può esistere allo stato liquido.

Fattore di comprimibilità $Z = v_{effettivo} / v_{ideale} = PV/nRT$ (il Veff. È riferito allo stesso n° di moli.)

Osservazioni:

– Per un gas ideale $Z = 1$.

Le 2 forze + deboli sono chiamate anche di Van Der Waals.

Alcune molecole risultanti da legami polari hanno momento dipolare totale nullo, altre con dipoli fissi possono interagire con ioni. Gli ioni e i dipoli possono indurre la formazione di dipoli su molecole apolari

Forze Ione Dipolo

Derivano dall'interazione di uno ione con una sostanza polare che comporta un fenomeno chiamato idratazione nel caso dell'H₂O o solvatazione.

Nel caso dell'acqua le molecole di H₂O si vanno a disporre in modo da contrastare la carica dello ione con la carica parziale presente sull'ossigeno nel caso di cationi o con le cariche presenti sugli idrogeni nel caso di anioni. Si creano quindi delle soluzioni in cui la parte solida del composto viene disciolta.

L'energia potenziale risulta direttamente proporzionale a $-z(\text{carica dello ione}) \mu(\text{carica parziale}) / r^2$
Questa decade velocemente all'allontanarsi delle specie coinvolte. Le molecole per combinarsi quindi devono essere molto vicine.

Forze dipolo-dipolo

-interazione tra cariche parziali di dipoli elettrici fissi

-in fase gassosa, avendo le molecole un'energia maggiore, queste possono ruotare + velocemente quindi ci aspetteremmo che queste molecole non esistano tuttavia casualmente possono avvenire interazioni. Nel caso di gas l'energia potenziale sarà proporzionale a $\mu_1 \mu_2 / r^6$

Nel caso di liquidi sarà invece proporzionale a $\mu_1 \mu_2 / r^3$

Forze di London

Sono interazioni tra molecole apolari in cui si formano dipoli transitori o istantanei che distruggono le nubi elettroniche delle molecole contigue generando dipoli indotti simmetrici rispetto alle molecole di partenza. L'intensità dipende dalla polarizzabilità α (facilità con cui possono essere distorte le nubi elettroniche). L'energia potenziale è direttamente proporzionale a $-\alpha_1 \alpha_2 / r^6$
I gas del 7° gruppo sono difficilmente polarizzabili.

Iodio e Bromo sono sufficientemente grandi che fanno sì che la nuvola elettronica non sia così influenzata dal nucleo e essendo polarizzabili a temperatura ambiente li ritroviamo allo stato liquido. Anche l'elio a temperature bassissime o pressioni altissime presenta momenti dipolari istantanei che provocano la liquefazione di He (singolo!!! Non esiste He₂).

Se nel metano sostituiamo gli idrogeni con atomi di cloro la molecola risultante, sebbene apolare è caratterizzata dalle nuvole elettroniche del cloro che, grazie a dipoli istantanei, ne provocano la liquefazione a temperatura ambiente. Aumentando il numero di elettroni, la polarizzabilità aumenta e le forze di London si fanno sentire.

Il legame a idrogeno

Si verifica solamente quando l'idrogeno è legato covalentemente con un atomo molto elettronegativo (F, O, N). Queste molecole si dispongono in modo che la frazione di carica positiva dell'idrogeno interagisca con quella negativa presente sull' (F, O, N) di un'altra molecola uguale instaurando in interazione quasi a pari energia di legame. È chiamato legame poiché non si può determinare a quale molecola sia effettivamente legato l'idrogeno. Questo "legame" è molto forte e per questo la temperatura di ebollizione dell'H₂O è molto più elevata di quella dell' H₂S (dove, pur spostandoci di 1 sola posizione all'interno dello stesso periodo, non sono presenti ponti a idrogeno).

Queste interazioni sono responsabili delle proprietà uniche dell'acqua come la minor densità della forma solida rispetto a quella liquida. Le molecole d'H₂O infatti, grazie alla formazione di 4 legami a idrogeno, si dispongono in una forma tetraedrica perfetta con degli spazi vuoti all'interno.

All'ebollizione il calore fornito al sistema dall'esterno viene usato dalle molecole per l'evaporazione ----> fenomeno endotermico

I Cambiamenti di stato

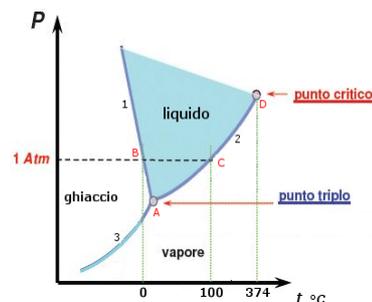
Fase: porzione di materia caratterizzata in ogni punto da uguali proprietà fisico-chimiche (stesso stato di aggregazione e stessa composizione chimica).

Durante i passaggi di stato non si innalza la temperatura poiché il calore fornito è utilizzato come energia da tali trasformazioni.

I diagrammi di stato (o di fase) sono grafici che descrivono i possibili stati del sistema in funzione di pressione e temperatura.

Il punto triplo è il punto in cui coesistono le 3 fasi della materia. Le linee che separano gli stati sono dette curve limite. La pendenza della curva di fusione può essere o positiva o negativa. Abbiamo poi la curva della tensione di vapore che termina con un punto critico per cui dopo una certa temperatura non è più possibile convertire il vapore a liquido variando la pressione.

L'acqua è l'unica sostanza d avere la curva di fusione con pendenza negativa, questo significa che aumentando la pressione si può passare dallo stato solido a liquido mantenendo la stessa temperatura.



Regola delle fasi di Gibbs

$$v = n + m - f$$

n=numero componenti chimici indipendenti nel sistema.

m= n dei fattori fisici attivi (la temperatura, la pressione).

f= numero di fasi contemporaneamente presenti.

Rappresenta il massimo numero di variabili i cui valori possono essere variati e che autodeterminano tutti gli altri. In una zona "pura" abbiamo 2 gradi di libertà, lungo le curve limite abbiamo la coesistenza di 2 fasi e quindi la variazione della temperatura autodetermina quella della pressione e viceversa. Nel punto triplo abbiamo una zona di invarianza, cambiando anche solo un valore si esce da quest'ultimo.

Un gas a temperatura e pressione critica è detto fluido supercritico poiché è un gas molto denso che si comporta similmente a un liquido. (la CO₂ oltre il punto critico è utilizzata per solvatare la caffeina ed estrarla senza contaminare il caffè essendo aeriforme).

Le soluzioni

Miscela omogenea di atomi, la sostanza in maggior quantità è il solvente, l'altra il soluto.

Miscele di gas = tutte miscele omogenee --> soluzione.

Soluzioni liquide: si formano sciogliendo in un liquido, uno o + gas, solidi o liquidi.

Soluzioni solide : solidi i cui atomi sono omogeneamente distribuiti --> leghe metalliche.

Una sostanza polare scioglie molto facilmente un' altra sostanza polare e viceversa: **il simile scioglie il simile.**

La solubilità è la quantità massima di soluto che si può sciogliere in un solvente a una data temperatura. Si dice **saturo** una soluzione in cui parte del soluto resta indisciolto come corpo di fondo. Corpo di fondo e soluzione si trovano in equilibrio dinamico tra loro.

N.B. Aumentando la temperatura la solubilità di un gas in H₂O diminuisce (poiché aumenta l'energia cinetica delle particelle che contrasta le forze gas-solvente) mentre per un liquido aumenta.

Espressioni della concentrazione:

- Frazione ponderale: g di soluto/g di soluzione (Cordinaria % = g soluto / g solvente *100)
- Percentuale in peso(massa): g di soluto / g di soluzione *100
- Percentuale in volume: ml di soluto /ml soluzione *100.

Innalzamento ebullioscopico: $\Delta T_{eb} = k_{eb} m$
 Abbassamento crioscopico: $\Delta T_{cr} = k_{cr} m$

Considerando una soluzione la pressione che assume valori rilevanti è quella esercitata dal solvente
 $P_{soluzione} = p^{\circ} x(\text{solvente}) = p^{\circ} (1 - x(\text{soluto})) = p^{\circ} - p^{\circ} (n/n+N)$

$(p^{\circ} - P)/p^{\circ} = n/n+N$ Le moli del soluto son trascurabili rispetto a quelle del solvente $n/N = \text{molalità}$.

$(p^{\circ} - P) = k \Delta T_{eb}$

$\Delta T_{eb} = (p^{\circ}/k) \cdot m$; $k_{eb} = (p^{\circ}/k)$

Andare a cercare passaggi su libro

k_{eb} e k_{cr} son caratteristiche del solo solvente.

Osmosi: fenomeno per cui una membrana semipermeabile può essere attraversata da certe molecole ma non da altre.

Il solvente si trasferisce dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata.

Statisticamente infatti tra tutte le molecole d'acqua che urtano la membrana sono + numerose quelle dove è presente la minor concentrazione di soluto. La pressione idrostatica tuttavia impedisce a un certo punto l'accumulo da una parte della membrana di un ulteriore quantità d'acqua.

La pressione osmotica è regolata secondo l'equazione di **Van't Hoff**: $\Delta V = n RT$.

$M = n/V$ $\Delta V = RTM$

Soluzioni di elettroliti

Una soluzione di elettroliti è una qualunque soluzione generata da soluti che liberano nel solvente ioni.

L'entità della dissociazione è misurata dal grado di dissociazione α :

grado di dissociazione $\alpha = N_{diss}/N$

n. moli dissociate $N_{diss} = \alpha N$

n. moli indissociate $N_{ind} = N - \alpha N$

n. ioni prodotti $z \alpha N$ $z = \text{numero ioni per ogni mole}$

n. moli totali di particelle in sol. $N - \alpha N + z \alpha N = N (1 + \alpha (z - 1))$

$\alpha = i - 1 / z - 1$ $i = 1 + \alpha(z-1) = \text{coefficiente di Van't Hoff}$

Per le soluzioni di elettroliti bisogna correggere opportunamente le espressioni precedenti:

- $P = p^{\circ} - p^{\circ}(n i / (n i + N))$

- $\Delta T_{eb} = k_{eb} m i$

- $\Delta T_{cr} = k_{cr} m i$

- $\Delta V = n i RT$

Lo stato solido

Solido ionico: legami ionici / solidi duri / punto di fusione elevato / isolanti

differente. es. $\text{CaCO}_3, \text{SiO}_2$

– **Allotropia** : tipo di polimorfismo riferito a elementi puri allo stato solido

es. Zolfo S: rombico sotto i 95° - beta esagonale sopra i 95° .

Fosforo P: rosso o bianco (infiammabile con umidità dell'aria).

Carbonio C: forma grafite, diamante, fullereni, nanotube e grafene.

–

La grafite: è formata dalla sovrapposizione di strati tenuti insieme da forze intermolecolari, pur essendo formata da atomi legati covalentemente gli elettroni liberi possono condurre elettricità. Il grafene è un particolare caso di grafite formata da un solo strato o pochi strati.

I cristalli ionici:

Gli anioni (le particelle + grosse) determinano la forma del reticolo mentre i cationi (+ piccoli) vanno a riempire gli spazi vuoti.

A seconda della disposizione degli anioni avremo cavità differenti: tetraedriche n.c.(numero coordinazione) = 4, ottaedriche n.c.= 6 (es. NaCl) o cubiche n.c. = 8.

Cristalli solidi covalenti

Dipendono sia dagli orbitali molecolari che si vanno a formare che dalla dimensione degli atomi. ZnS e il Diamante hanno la stessa geometria del reticolo e differiscono solamente dal fatto che il diamante ha tutti atomi di carbonio uguali.

I silicati sono formati da ossigeno e silicio e son caratterizzati da catene lunghe con disposizioni differenti. Possono avere strutture a strati a simmetria tetraedrica (sfaldate) tenute assieme da forze intermolecolari; in questo caso si parla di filosilicati.

Altro modo del silicio di cristallizzare è quello di assumere una struttura amorfa difficilmente trasformabile nuovamente in una struttura ordinata.

Cristalli molecolari:

Son cristalli formati da unità elementari tenute insieme da forze intermolecolari. (es. Ghiaccio, solidi dei fullereni e zucchero)

I polimeri lineari son catene ipoteticamente infinite formate principalmente da ossigeno bivalente, carbonio e silicio con tutti i punti liberi occupati da un elemento monovalente.

I cristalli liquidi

Si possono direzionare utilizzando campi elettrici o magnetici. Son molecole organiche di forma cilindrica con al loro interno zone a differente densità elettronica. Queste caratterizzano la loro geometria spaziale e permettono che questi siano disposti in modo differente:

– fase nematica: disposizione regolare su una sola dimensione, applicando campi elettrici si passa alla...

– fase colesterica: i cristalli liquidi iniziano ad ordinarsi fino ad arrivare alla....

– fase smettica: i cristalli son ordinati su tutte e tre le dimensioni.

I difetti cristallini : puntiformi, lineari o di superficie.

Puntiformi, Impurezze:

– di vacanza : in un punto si presenta uno spazio vuoto;

Nel difetto di Schottky sia il catione (ione positivo) che l'anione (ione negativo) risultano assenti dal reticolo, nei difetti di Frenkel, uno ione (in genere un catione) si sposta da una posizione regolare ad una interstiziale.

– di sostituzione = un atomo di un altro elemento va a sostituirne uno di un elemento componente il cristallo (i 2 atomi hanno dimensione e configurazione simili e coppie di atomi con la stessa valenza.

– interstiziale = alcuni atomi di piccole dimensioni si inseriscono negli spazi vuoti.

Lineari : distorsioni reticolari lungo alcune linee

Difetti di superficie, Materiali policristallini: costituiti da molti cristalli detti grani orientati in modo

caso di combustione: si genera una combustione completa attraverso la reazione e utilizzando corrente elettrica come innesco, si misura l'innalzamento del liquido che circonda la bomba calorimetrica e si calcola la quantità di calore liberato.

L' Entalpia

esprime la quantità di energia interna che un sistema può scambiare con l ambiente.

- La funzione di stato che tiene conto della variazione di entalpia a pressione costante è $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$ $\Delta H = q + w + P \Delta V = q$ (a P costante).
- Per una reazione esotermica $\Delta H < 0$ per una reazione endotermica $\Delta H > 0$.
- La TERMOCHIMICA si occupa delle variazioni di entalpia che accompagnano una reazione chimica.
- Funzioni di stato il cui valore dipende solo dallo stato del sistema:
 U (T e V cost.) ΔU dipende da stato iniziale e finale.
 H (T e V cost.) ΔH dipende solo da stato iniziale e finale.
- A pressione costante:
 $q(p) = \Delta U + \Delta PV = \Delta H$
 $\Delta U \approx \Delta H$
- Questo è valido:
 - Per reazioni a cui non partecipano gas $\Delta n = 0$.
 - quando il numero totale di moli di gas non cambia $\Delta V = 0$.
 - quando $q(p)$ è molto maggiore di P ΔV anche se il numero di moli v
- Lo stato fisico ha effetto sull'entalpia.
- Se la variazione di entalpia di un processi è ΔH quella del processo
- Se 1 mol di una sostanza si combina con O₂ in una reazione di combustione, ΔH è il calore di combustione (ΔH_{comb}).
- Se 1 mol di composto viene prodotta a partire dai suoi elementi, ΔH è il calore di formazione (ΔH_f).
- Calore di vaporizzazione (ΔH_{vap}) e calore di fusione (ΔH_{fus})

Stechiometria delle equazioni termochimiche

- Equazione termochimica: equazione bilanciata che include ΔH .
- Il valore assoluto di ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza.
- Il valore di ΔH si riferisce allo stato di aggregazione delle sostanze in gioco.
- ΔH può essere utilizzato nei calcoli come i rapporti molari.
- I valori di ΔH vanno riferiti a una mole di prodotto.

Effetto parametri fisici: a Volume costante ($Q = \Delta U$)
 a P costante ($Q = \Delta H = \Delta U + P \Delta V$)

Legge di Hess

La variazione di entalpia di un processo è la somma dei ΔH delle singole tappe:

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ ecc....}$$

Anche se $\Delta H_{tot} =$ alla somma delle singole tappe questa dipende solamente da stato iniziale dei reagenti e stato finale dei prodotti della reazione totale.

delle particelle. Ogni sistema tende ad evolvere verso la distribuzione di energia più dispersa (maggiore disordine).

Seconda legge della termodinamica : l' entropia di un sistema isolato aumenta nel corso di una trasformazione spontanea.

- l'entropia è una funzione di stato
- $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$
- in tutti i processi reali l'entropia dell'universo aumenta, questa però non è infinita --> quando si esaurirà non ci sarà più nessun'altra forma di energia e quindi nessuna reazione
- non esiste un punto zero dell'energia ma possiamo misurarne solo variazioni, per l'entropia invece questo esiste e si possono determinare valori assoluti

L'entropia nelle trasformazioni di fase

Nel passaggio da solido a liquido abbiamo un aumento netto di entropia poichè le particelle sono più libere di muoversi, lo stesso accade per lo stato gassoso anche se l' aumento di entropia da liquido a gassoso è molto più netto rispetto al primo. L'entropia è = 0 per $T=0K$

Terza legge della termodinamica: un cristallo perfetto ha $S = 0$ a $T = 0K$

A tale temperatura tutte le particelle nel cristallo hanno agitazione termica nulla e possono essere disposte in un unico modo.

$S = k \ln W$ dove k = costante di Boltzmann e W = numero di microstati di energia termica :

è il numero di modi in cui è possibile organizzare gli atomi o molecole mantenendo uguale l'energia totale (una molecola può traslare, ruotare e vibrare; in un tempo infinito tutte queste combinazioni sono possibili.)

L'entropia è stata tabulata secondo valori molari standard a $25^{\circ}C$ ed è espressa in $cal/k^{\circ}mol$.

Fattori che influenzano l'entropia

S dipende da:

- temperatura : per $T_2 > T_1$ $S_2 > S_1$
- stato fisico della sostanza
- formazione di una soluzione
- raggio atomico e complessità molecolare

I confronti devono quindi essere fatti tra sostanza allo stesso stato di aggregazione.

$\Delta S^{\circ}r$ = entropia standard di reazione:

è la variazione di entropia quando reagenti e prodotti sono nei loro stati standard

si può predire il segno $\Delta S^{\circ}r$ per processi in cui si sa la variazione del numero di moli del gas.

$$\Delta S^{\circ}r = \sum m \Delta S^{\circ}(\text{prodotti}) - \sum n \Delta S^{\circ}(\text{reagenti}).$$

$\Delta S^{\circ}r > 0$ se la quantità di moli di gas aumenta.

$\Delta S^{\circ}r < 0$ se diminuisce

ΔS probabilmente > 0 se si forma una struttura con + libertà di movimento

L' entropia di un sistema diminuisce solo se l'entropia dell'ambiente aumenta, l'ambiente ha il ruolo di assorbire o fornire calore al sistema

-processo esotermico --> assorbimento di calore rilasciato dal sistema nell'ambiente.

-processo endotermico --> assorbimento di calore del sistema prelevato dall'ambiente.

Per qualsiasi reazione $q(\text{sistema}) = -q(\text{ambiente})$.

A differenza del calore l'entropia dipende dalla temperatura alla quale avviene la trasformazione:

$$\Delta S(\text{ambiente}) = - q_{\text{sistema}} / T = - \Delta H(\text{sistema})/T \text{ (a pressione costante).}$$

Per qualsiasi processo che avviene in direzione dell'equilibrio $\Delta S^{\circ}\text{universo} > 0$.

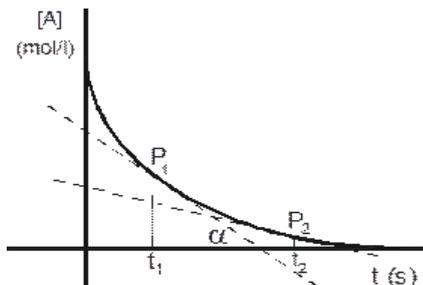
All'equilibrio non ci sono più variazioni nette di $\Delta S^{\circ}\text{sistema}$ che si trova bilanciato da $\Delta S^{\circ}\text{ambiente}$

cinetica delle particelle che quindi collidono + frequentemente e efficacemente.
 La velocità di reazione si misura come variazione di concentrazione di reagenti o di prodotti nell'unità di tempo.

Velocità di reaz. = - (Conc A2 – concA1) / (t2 – t1) = - Δ A / Δ t

Il segno negativo è necessario affinché la velocità sia positiva poichè la concentrazione dei reagenti va diminuendo e quindi A2 < A1

La velocità di reazione può essere vista in relazione a qualsiasi reagente tenendo conto del coefficiente stechiometrico. La velocità di reazione diminuisce nel tempo (nel corso della reazione) poichè diminuisce il numero di molecole e di urti.



La velocità istantanea di reazione è data dalle pendenze delle rette tangenti alla curva in un determinato istante.
 La pendenza di una retta che unisce 2 punti in T1 e T2 ci da la velocità media in quell'intervallo di tempo.

La velocità di formazione dei prodotti è uguale e opposta in segno a quella di scomparsa dei reagenti quando i coefficienti stechiometrici di prod.e reg. sono uguali.

Se i coefficienti son differenti, es.



velocità = $-1/a * \Delta A/\Delta t = -1/b * \Delta B/\Delta t = 1/c * \Delta C/\Delta t = 1/d * \Delta D/\Delta t$

legge cinetica di reazione:

velocità = $[A]^m * [B]^n * k$ (costante di velocità)

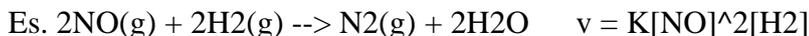
K= costante specifica per ogni reazione a una data temperatura, è la velocità nel caso in cui le concentrazioni di reagenti siano unitarie.

m e n = ordini di reazione, sono determinabili sperimentalmente anche se a volte coincidono con i coefficienti stechiometrici.

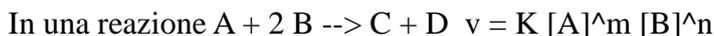
Abbiamo ordini parziali rispetto a ogni reagente, si dice reazione di 1° ordine rispetto ad [A] se raddoppiando la concentrazione di [A] raddoppia la velocità, di 2° ordine se la velocità quadruplica.

($v = [A]^1$ $v = [A]^2$)

Si dice di ordine 0 se la velocità non cambia variando la concentrazione di [A]



la reazione è di 2° ordine rispetto NO, del 1° rispetto a H2 e del 3° ordine complessivo.



Per detrminare m ed n si mantiene la concentrazione di un reagente mentre si varia l'altra e si misura la variazione sulla velocità iniziale.

Leggi cinetiche integrate

Una legge cinetica integrata include il tempo come variabile.

Si ottiene integrando l'espressione della velocità di reazione rispetto al tempo.

Reazioni di primo ordine:

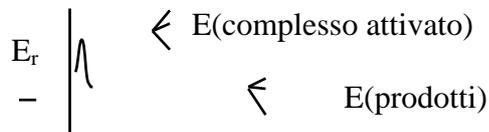
velocità= $- \square[A]/\square t = k [A]$ $\ln([A]_0 / [A]_t) = kt$

Reazioni di secondo ordine:

Tutte queste variabili son inserite nel fattore di frequenza [A].

Un urto efficace prima di portar a dei prodotti porta a **complessi attivati** (o di transizione) non isolabili dove non abbiamo ne reagenti ne prodotti, questi composti non son stabili e o tornano a essere reagenti o evolvono verso i prodotti, i **legami** nei complessi attivati son detti **parziali**.

Lo stato di transizione si trova ad un massimo di energia potenziale, l'energia di attivazione deve raggiungere quella dello stato di transizione.



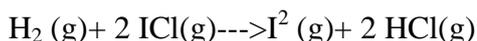
Urti e stadio controllante

Le reazioni in cui compaiono + di 3 reagenti devono potersi scomporre in + fasi i cui prodotti intermedi hanno vita breve. Una reazione può essere vista come somma di + stadi. Gli stadi hanno velocità differenti, la velocità della reazione + lenta determina la velocità della reazione complessiva. Questo stadio è detto stadio determinante (o limite).

Meccanismo di reazione

E' la sequenza dei singoli stadi, ogni stadio è detto elementare e ciascun stadio descrive un singolo evento molecolare. Ogni stadio è caratterizzato dalla sua **molecolarità**: il numero di particelle di reagente coinvolte in quello stadio.

Per uno stadio elementare l'ordine di reazione è = alla sua molecolarità.



$$v = k [\text{H}_2] [\text{ICl}]^2 \quad \text{NO!!!!}$$

Meccanismo della reazione:



$$v = k [\text{H}_2] [\text{ICl}] \quad \text{velocità complessiva} = \text{velocità stadio lento}$$

Per aumentare la velocità si può:

- aumentare la temperatura
- aumentare la concentrazione dei reagenti
- diminuire l'energia di attivazione

Utilizzando i catalizzatori si può effettuare quest'ultima modifica. I catalizzatori sono sostanze capaci di ridurre l' E_a aumentando la velocità di reazione al termine della quale risultano invariati, inoltre questi non influiscono sull'equilibrio di reazione.

Sono detti omogenei se nella stessa fase (stato di aggregazione) dei reagenti, eterogenei se in diversa fase.

es. Catalizzatore di platino, reazione : $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$

Adsorbimento: i gas formano interazioni intermolecolari con il platino permettendo l'indebolimento dei legami dei reagenti e quindi permettono la formazione di nuovi legami.

Nella reazione $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ L'ingresso di una molecola SO_2 tra i 2 ossigeni adsorbiti dal catalizzatore per formare SO_3 ed essere desorbito è facilitato proprio dal catalizzatore di platino.

L'enzima è un particolare catalizzatore biologico costituito da una proteina, questo contiene un sito attivo con una geometria adeguata all'azione di catalisi.

La marmitta catalitica:

Permette di portare ossidi d'azoto e idrocarburi incombusti a una forma + semplice, questa è

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

$$= K_p \cdot (RT)^{(a+b)-(c+d)} \quad \text{----->} \quad K_c = K_p (RT)^{-\square\square} \quad (c+d) - (a+b) = \square\square$$

Se $Q < K$ la reazione procede verso i prodotti
 Se $Q > K$ la reazione procede verso i reagenti
 Se $Q = K$ ci troviamo all'equilibrio

Esercizio tipo :

Esempio: In uno studio dell'ossidazione del carbonio, un recipiente in cui è stato fatto il vuoto e contiene una piccola quantità di grafite polverizzata viene riscaldato a 1080 K; poi si aggiunge CO₂ gassoso fino a una pressione di 0,458 atm e si forma CO. All'equilibrio, la pressione totale è di 0,757 atm. Calcolare K_p.

$$\text{CO}_2(g) + \text{C}(\text{grafite}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$$

Presione (atm)	CO ₂ (g)	+ C(grafite)	\rightleftharpoons	2CO(g)
iniziale	0,458	-		0
variazione	-x	-		+2x
equilibrio	0,458-x	-		2x

La quantità di CO₂ diminuisce. Ponendo la diminuzione uguale a x, l'aumento di CO sarà +2x.

Le quantità all'equilibrio si calcolano sommando la variazione alle quantità iniziali.

Una volta espresse le quantità all'equilibrio in termini di x, si utilizzano le altre informazioni contenute nel testo del problema per calcolare x.

La pressione totale all'equilibrio è 0,757 atm = P_{CO₂(eq)} + P_{CO(eq)}

$$0,757 \text{ atm} = 0,458 - x + 2x \quad (\text{dalla tabella di reazione})$$

$$0,757 \text{ atm} = 0,458 + x$$

$$x = 0,757 - 0,458 = 0,299 \text{ atm}$$

All'equilibrio P_{CO₂(eq)} = 0,458 - x = 0,458 - 0,299 = 0,159 atm

$$P_{\text{CO}} = 2x = 2(0,299) = 0,598 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2(\text{eq})}^2}{P_{\text{CO}(\text{eq})}} = \frac{0,598^2}{0,159} = 2,25$$

Il principio di Le Châtelier

Acidi e basi deboli in soluzione esistono sia come ioni che come sostanze indissociate.

Una soluzione diluita di un acido forte non è reversibile.

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad K_c[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

Essendo la variazione di H₂O trascurabile si può considerare una nuova costante detta K_a(costante acida) che ci indica quanto la reazione è spostata a destra e di conseguenza la forza dell'acido coinvolto: acido + forte = concentrazione maggiore di H₃O⁺

Quando il numero di ossidazione dell'elemento che forma l'acido è basso generalmente la K_a del suddetto acido risulta bassa.

Acidi forti:

- acidi alogenidrici [HCl, HBr, HI]
- ossiacidi in cui il numero di O supera almeno di 2 quello dei protoni ionizzabili

Acidi deboli:

- acido alogenidrico HF (questo infatti pur essendo formato da 2 elementi con grande differenza di elettronegatività è un acido debole perchè i suoi atomi hanno raggio molto piccolo e trovandosi molto vicini esercitano tra di loro un'attrazione molto forte)
- acido dove l'idrogeno non è legato a OH⁻ o a un alogeno (es. HCN)
- ossiacidi in cui il numero di O supera al massimo di 1 quello dei protoni ionizzabili
- acidi carbossilici

Per le basi possiamo calcolare analogamente la K_b ed in base ad essa possiamo dividerle in:

Basi forti:

- composti solubili contenenti O²⁻ o OH⁻
- I composti che presentano nella loro formula Metalli Attivi (1° e 2° gruppo)

Basi deboli:

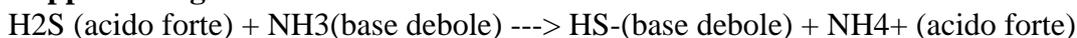
- L'ammoniaca (NH₃)
- Le ammine (RNH₂, R₂NH, R₃N)
- In generale i composti con un atomo N con un doppietto di non legame
- Le basi coniugate degli acidi forti

Teoria di Bronsted e Lowry

Un acido è una sostanza in grado di donare 1 o + protoni.

Una base è una sostanza in grado di accettare 1 o + protoni.

Coppie coniugate acido base:



Per capire quale elemento in una reazione si comporta da acido e quale da base bisogna far riferimento alle rispettive K_a.

Inoltre la reazione procede verso le specie a forza minore.

Con la teoria di B. e L. Possiamo avere reazioni acido-base anche quando l'acqua non è presente nella reazione.

Teoria di Lewis

Ulteriore estensione delle teorie precedenti che permette di applicare il concetto di acidi e basi a reazioni che non avvengono in soluzioni acquose.

-Un acido è una sostanza che accetta una coppia di elettroni

-Una base è una sostanza che dona una coppia di elettroni

La caratteristica essenziale di una base di Lewis è una coppia solitaria di elettroni da donare, quella di un acido di Lewis è un orbitale vuoto (o la capacità di riorganizzare i propri legami per formarne uno). Alcune sostanze non acide per B e L lo sono per Lewis.

$$x = (K_a * C)^{-1/2} \rightarrow pH = -1/2 \log K_a - 1/2 \log C$$

La K_a deve essere molto bassa, inferiore a 10^{-5} e $C > 10^{-2}$.

Il medesimo ragionamento può essere fatto per le basi forti.

Se moltiplichiamo la K_a di una reazione di un acido per la K_b della reazione della sua base coniugata otteniamo K_w .

Forza acida negli ossiacidi

Dipende da: -elettronegatività del metallo centrale (E)
-numero di O intorno ad E

Per gli ossiacidi con lo stesso numero di O intorno a E la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività di E (quando si formano dei dipoli infatti la nuvola elettronica intorno all'H acido si sposta verso l'elemento elettronegativo facilitandone il rilascio).

Per gli ossiacidi con differente numero di atomi di O intorno a un dato E la forza acida aumenta all'aumentare degli atomi di O. L'insieme degli ossigeni, sia per le molte forme di risonanza possibili che stabilizzano la base coniugata, sia per la loro grande elettronegatività, favoriscono la formazione di dipoli e quindi la liberazione di H^+ .

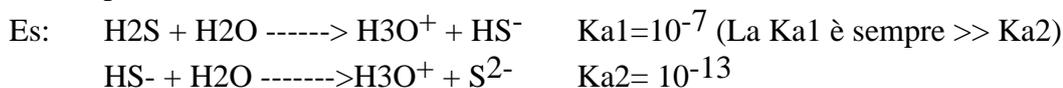
Forza acida degli idruri dei non metalli (E-H)

Dipende da: elettronegatività del non metallo (E) (aumenta lungo il periodo)
Forza del legame E-H (diminuisce lungo il gruppo poichè aumenta grandezza atomi)

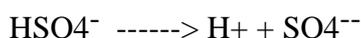
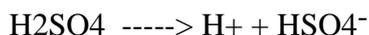
Es.: F.A $HF < HCl$

Acidi Poliprotici

Se gli acidi contengono + protoni acidi sono detti poliprotici, questi non liberano tutti gli H^+ contemporaneamente.



La ionizzazione avviene in stadi successivi, ognuno corrispondente alla liberazione di un solo protone H^+ . Dato che $K_{a1} \gg K_{a2}$ solitamente si considera solo la K_{a1} per l'acidità.



HSO_4^- è ancora un acido abbastanza forte poichè le cariche della sua base coniugata sono stabilizzate dagli ossigeni. Per l' H_2SO_4 la K_{a2} non può essere trascurata.

Calcolare il pH di un acido poliprotico: Vedi slide.

Sali che producono soluzioni neutre

$NaNO_3$ Na^+ è il catione di $NaOH$, una base forte \rightarrow è un acido debole
 NO_3^- è l'anione di HNO_3 , un acido forte \rightarrow è una base debole

In soluzione non reagiscono con l'acqua.

Altri sali

NH_4Cl NH_4^+ è il catione di NH_3 , una base debole \rightarrow è un acido con una discreta forza
 Cl^- è catione di HCl , un acido forte \rightarrow è una base debole

NH_4^+ reagirà con H_2O per produrre H_3O^+ e la soluzione risulterà acida.

di pH, essendo questo cambiamento repentino per concentrazioni anche molto basse quando usiamo gli indicatori la goccia prima ci troviamo prima della zona di viraggio, quella dopo oltre.

L'elettrochimica

Una reazione redox avviene per scambio di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce, per contatto diretto tra le specie che prendon parte alla reazione.

Reazione anodica ---> ossidazione

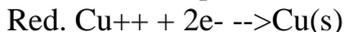
Reazione catodica ----> riduzione

L'elemento che si ossida è detto riducente.

L'elemento che si riduce è detto ossidante.



In questa reazione il rame si deposita sullo zinco mentre lo zinco passa in parte in soluzione sotto forma di ioni, quando lo zinco viene completamente rivestito dal rame la reazione si arresta.



Se i reagenti sono nello stesso recipiente non si ha generazione di corrente elettrica.

Separando le 2 semireazioni, mettendole in contatto con una membrana semipermeabile o con un ponte salino (entrambi permettono il trasferimento di ioni) e collegando anodo e catodo con un conduttore di 1° specie si può generare corrente elettrica.

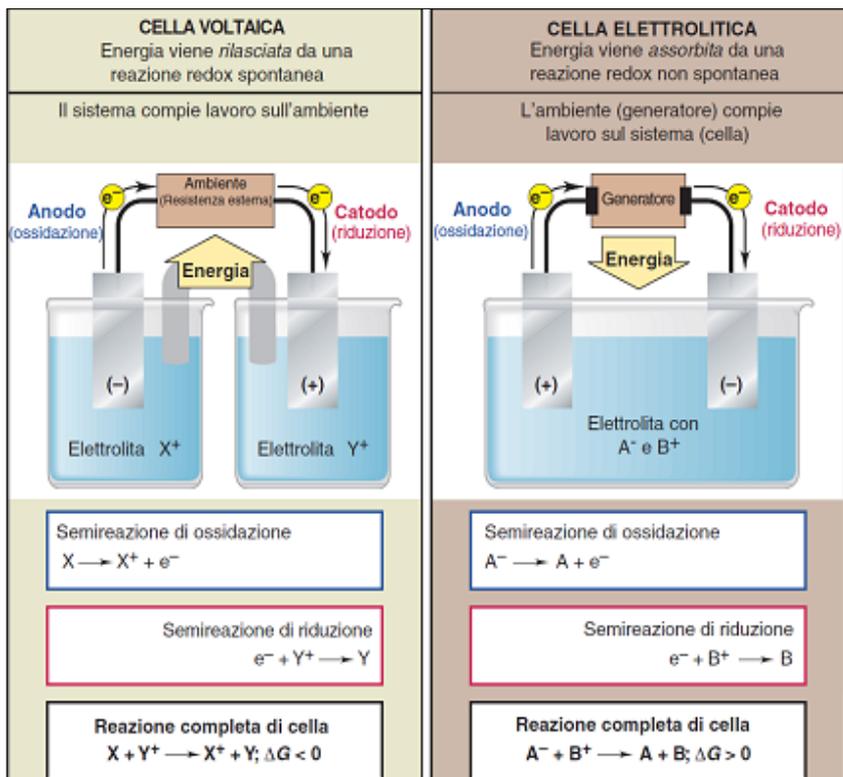
Definizione reaz elettrochimiche: le reazioni elettrochimiche sono reazioni chimiche in cui, mediante passaggio di elettroni dalla specie che si ossida alla specie che si riduce, attraverso un conduttore di I specie, hanno luogo processi di ossido-riduzione.

(cond 1° specie = permette flusso continuo di e- // cond 2° specie = soluz. Elettrolitiche)

Caratteristiche reazioni elettrochimiche

- le reazioni avvengono in zone fisicamente diverse
- lo scambio di carica avviene per mezzo di passaggio di elettroni attraverso un conduttore di prima specie.
- Il circuito è chiuso da un conduttore di 2° specie (l'elettrolita) che permette lo spostamento delle specie reagenti (cariche) alle zone di reazione.

Elettrochimica: studio delle relazioni tra cambiamenti chimici e lavoro elettrico.



Celle elettrochimiche : sistemi in cui una redox viene sfruttata per produrre energia elettrica o in cui questa viene utilizzata per far avvenire reazioni.

Una cella elettrochimica che utilizza una redox spontanea ($\Delta G < 0$) è detta: Galvanica, voltaica o pila.

Se invece viene utilizzato un generatore per fornire energia elettrica al fine di far avvenire una reazione non spontanea ($\Delta G > 0$) allora si ha una cella elettrolitica ed è l'ambiente a compiere lavoro sul sistema.

Zn è un agente riducente + forte del Cu perciò la posizione all'equilibrio della reazione dello zinco è più spostata a destra rispetto a quella del Cu. Questo significa che lo zinco ha potenziale elettrico maggiore del rame. Quando si chiude il circuito gli elettroni fluiscono dall'elettrodo di zinco a quello di rame per rendere uguale la differenza di potenziale elettrico. Una cella voltaica converte il ΔG proprio di una reazione in un flusso di elettroni (energia cinetica degli elettroni).

Il potenziale di cella (diff. di potenziale, f.e.m.=forza elettromotrice, ΔE) dipende dalla differenza di potenziale elettrico tra il 2 elettrodi:

$$d.d.p. = E_c(\text{potenziale di riduzione al catodo}) - E_a(\text{potenziale di riduzione all'anodo})$$

Per poter confrontare i potenziali è necessario riferirli ad uno standard.

Relazione tra energia libera e ddp: $\Delta G = -nFE$ (F costante di Faraday $9.65 \cdot 10^4$)

E è positivo se la reazione è spontanea, negativo se non spontanea.

Se un sistema è in grado di generare corrente esiste una differenza di potenziale tra i 2 punti del circuito, ΔE si misura in Volt. In una pila $E_{\text{catodo}(+)} > E_{\text{anodo}(-)}$

La d.d.p diminuisce man mano che la pila funziona, se la d.d.p =0 le reazioni redox hanno raggiunto l'equilibrio e la pila è scarica.

Il potenziale elettrico standard E° è il potenziale associato a una data semireazione quando tutti i componenti sono nel loro stato standard e per reazioni scritte nel verso della riduzione.

Condizioni standard:

- pressione parziale(per i gas): 1 atm
- concentrazione(per le specie in soluzione: 1 M
- temperatura: 298.15 K (25 °C)

Il potenziale elettrico standard dell'idrogeno per convenzione è uguale a 0,0 V

L'idrogeno è preso come riferimento perchè si trova circa a metà della scala dei potenziali.

Tutti i potenziali degli altri elementi son misurati e tabulati rispetto all'idrogeno e possono essere negativi o positivi. Le specie con $E < 0$ tendono a ossidarsi, quelle con $E > 0$ a ridursi.

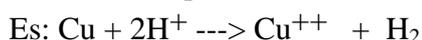
$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ \text{ e } \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad n = \text{numero di elettroni trasferiti nella semireazione}$$

$$\Delta E^\circ = (0.0592 \text{ V} / n) \cdot \log K$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C^c D^d}{A^a B^b} \right) = \frac{RT}{nF} \ln(K)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Utilizzando i potenziali di riduzione si può valutare la spontaneità o meno di una reazione.



$E^\circ = -0.34\text{V}$ in condizioni standard (potenziale di cella)

se però ci troviamo in condizioni non standard:

$$[\text{Cu}^{++}] = 10^{-20} \text{ M}$$

$$E_{\text{cu}} = 0,34 \text{ (potenziale del rame)} - (0,00592)/2 \cdot \log(1/10^{-20}) = -0,25 \text{ V}$$

Il potenziale del catodo è 0, quello dell'anodo -0,25 V

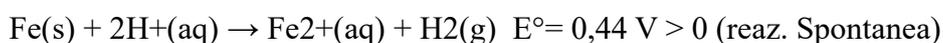
$$E_{\text{tot}} = 0 - (-0,25) = 0,25 \text{ V}$$

Il potenziale di cella è positivo e quindi la reazione di ossidazione è spontanea.

Le serie di attività dei metalli

I metalli, a seconda se tendono a ridurre o a esser ridotti dall' idrogeno(H) si dicono + o - attivi.

I metalli che possono spostare H₂ dagli acidi sono agenti riducenti più forti di H₂.



I metalli che non possono spostare H₂ dagli acidi sono agenti riducenti più deboli di H₂.