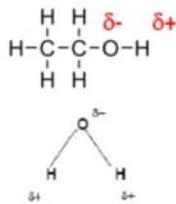


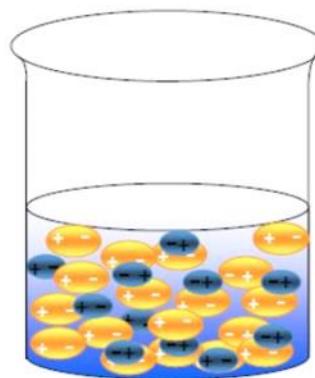
Soluzioni di liquidi in liquidi:miscibilità. Liquidi polari



Alcol etilico



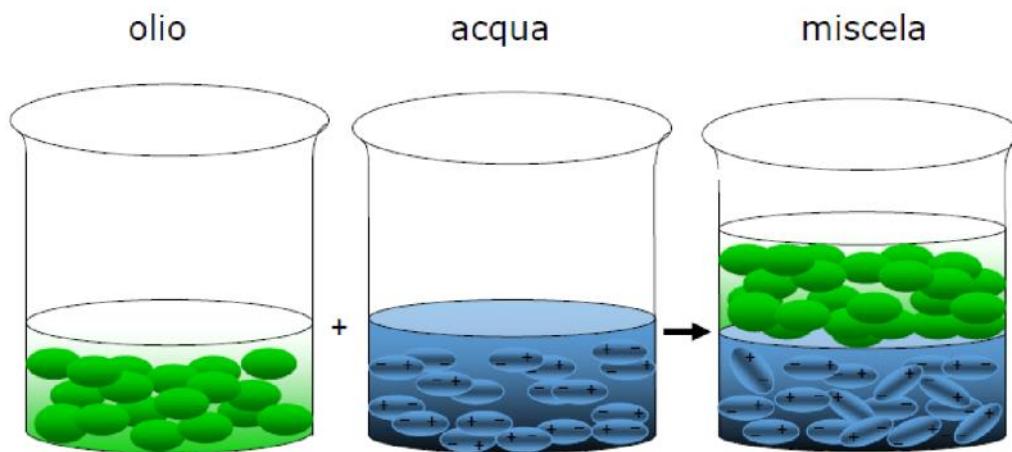
Acqua



attrazioni dipolo-dipolo

27

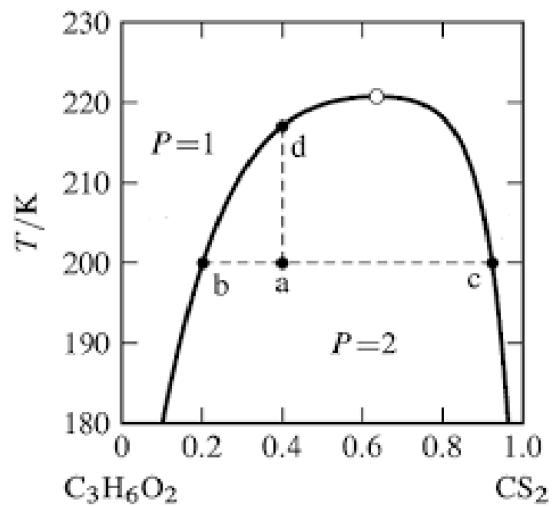
Liquidi polari e apolari



Un liquido apolare non potrà miscelarsi con uno polare, perché le forze intermolecolari sono diverse

28

Situazioni intermedie Parziale miscibilità



29

Soluto gassoso – solvente liquido



30

La quantità di un gas che si scioglie in un liquido dipende da vari fattori :

Temperatura della soluzione

Caratteristiche chimiche del solvente e del soluto (polare o non polare)

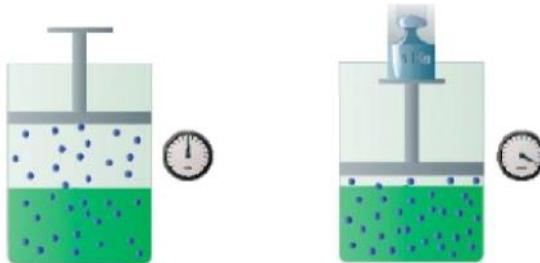
Pressione del gas

31

La solubilità di un gas in un liquido diminuisce all'aumentare della temperatura (riduce le interazioni gas solvente).

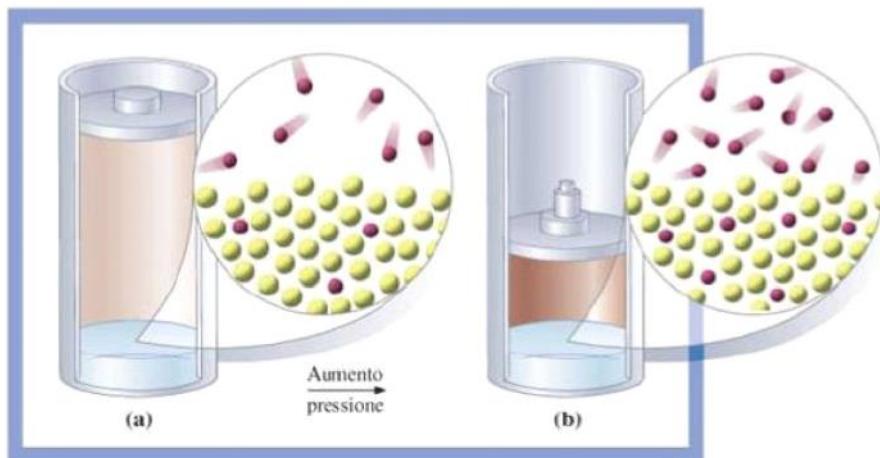
Un gas è tanto più solubile in un liquido tanto maggiore è il grado di interazione con le molecole del solvente

La solubilità in un liquido aumenta con la pressione esercitata sul gas (aumenta le interazioni gas solvente).

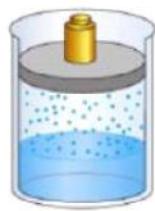


32

Interpretazione molecolare: maggiore è la pressione parziale del gas e maggiore è il numero di molecole di gas che urtano la superficie e passano in soluzione



33

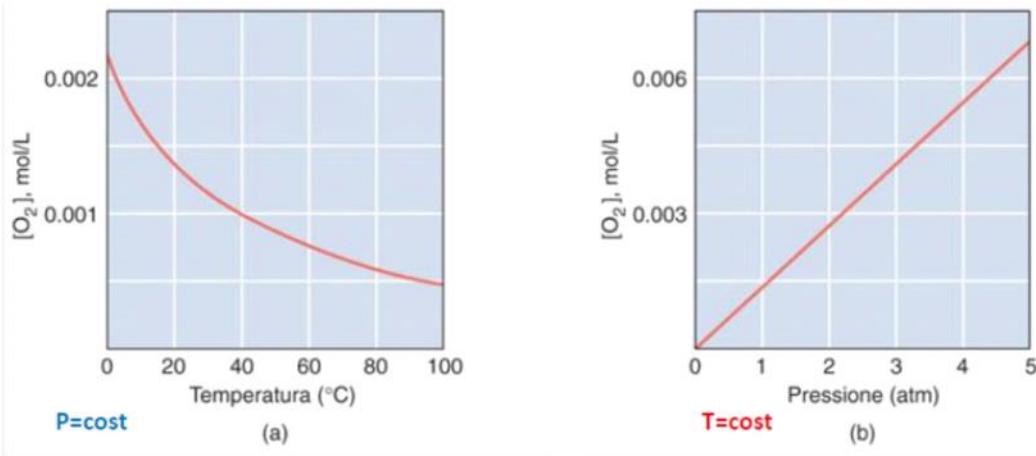


legge di Henry.

La solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P , sopra la soluzione:

$$s = k_H P$$

34



35

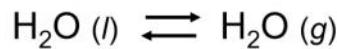
Le proprietà colligative

- Abbassamento della tensione di vapore
- Innalzamento Ebullioscopico
- Abbassamento Crioscopico
- Pressione Osmotica

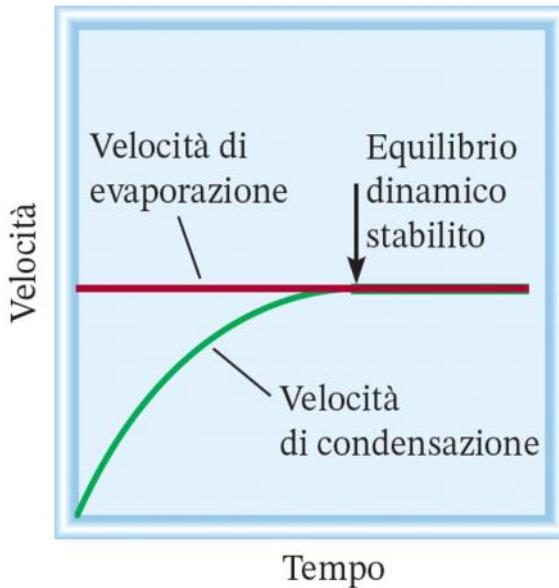
dipendono solo dal numero di particelle disciolte e non dalla loro identità

36

La **tensione di vapore all'equilibrio** è la pressione di vapore misurata quando esiste un equilibrio dinamico tra condensazione ed evaporazione



Equilibrio dinamico
Velocità di condensazione = Velocità di evaporazione

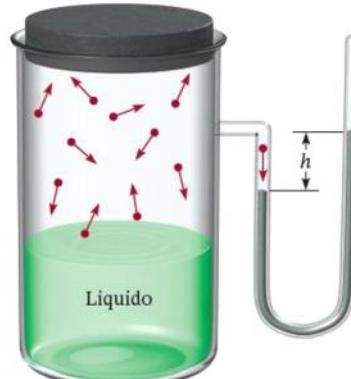


37

Sistema per misurare la tensione di vapore di un liquido



Prima
dell'evaporazione



All'equilibrio

38

Abbassamento della tensione di vapore

Legge di Raoult

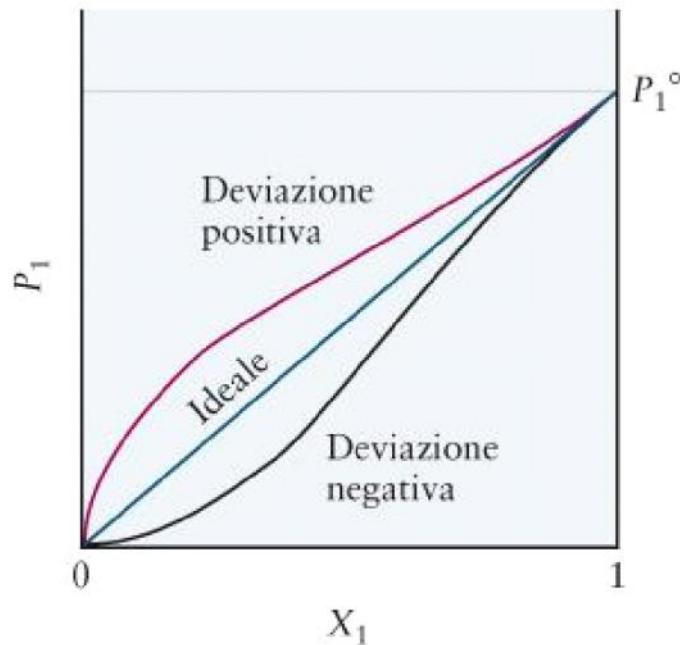
$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

P_1° = tensione di vapore del solvente puro

P_1 = tensione di vapore del solvente in soluzione

X_1 = frazione molare del solvente nella soluzione

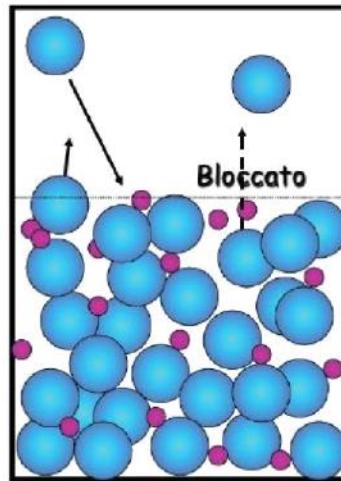
39



40

Interpretazione molecolare

- Aggiungendo del soluto ad una soluzione di liquido volatile, la pressione di vapore del solvente diminuisce
 - Vi sono meno molecole di solvente sulla superficie. Il soluto impedisce ad alcune molecole di passare nella fase gassosa, ma non ne impedisce il ritorno alla fase liquida.



41

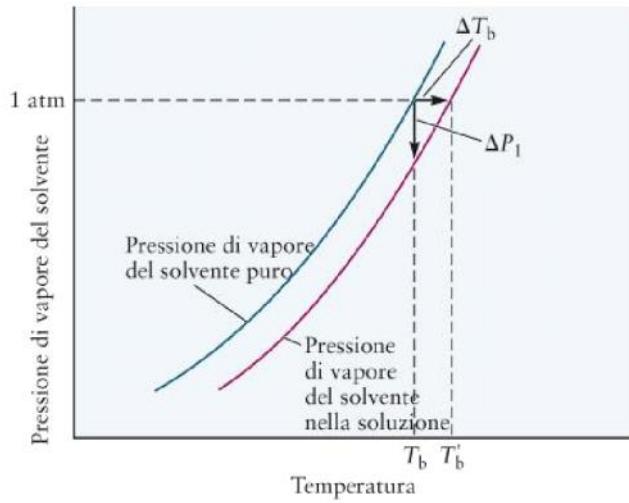
1. Abbassamento della tensione di vapore

1 = SOLVENTE
2 = SOLUTO

$$\Delta P_1 = P_1 - P_1^\circ = \left\{ \begin{array}{l} \text{VARIAZIONE} \\ \text{TENSIONE} \\ \text{DI VAPORE} \end{array} \right\}$$
$$= x_1 P_1^\circ - P_1^\circ = P_1^\circ (x_1 - 1)$$
$$\therefore - x_2 P_1^\circ$$

42

Innalzamento ebullioscopico



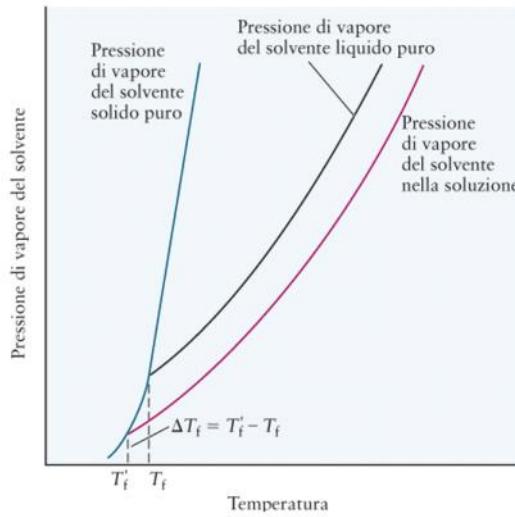
$$\Delta T_b = K_b m$$

m= molalità totale

(attenzione nel caso di elettroliti)
Es NaCl

43

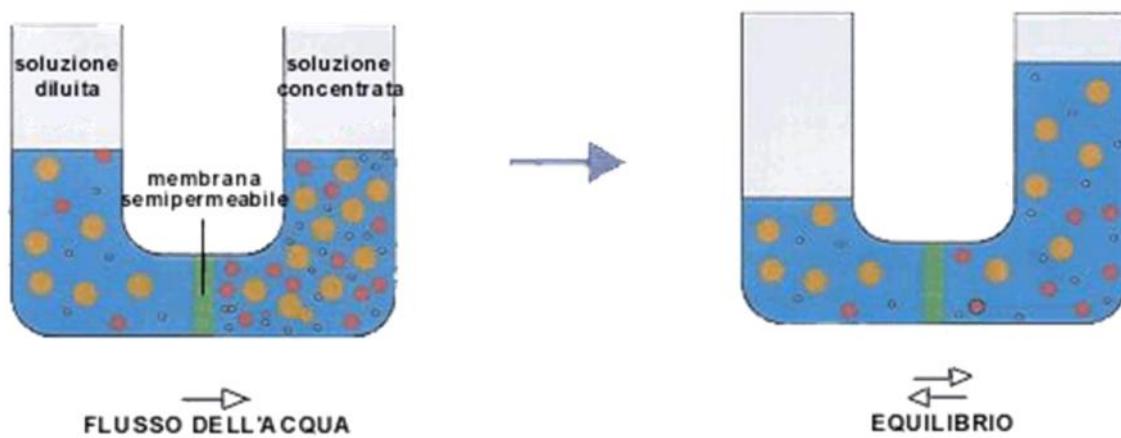
Abbassamento crioscopico



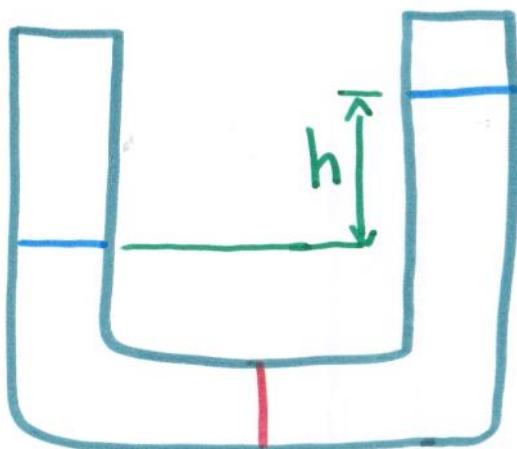
$$\Delta T_f = T_f' - T_f = -K_f m$$

44

Pressione osmotica



45

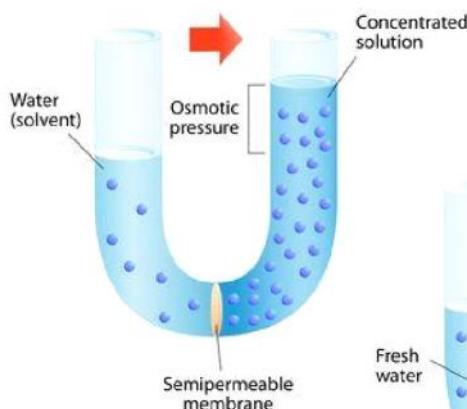


$$\pi = \rho g h$$

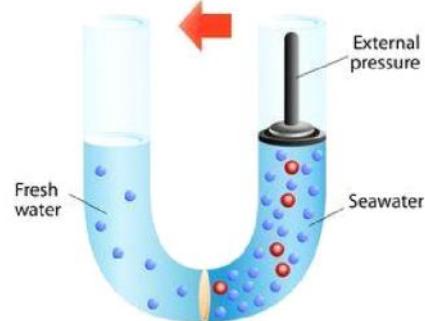
$$\pi = cRT$$

46

Osmosis



Reverse osmosis



47

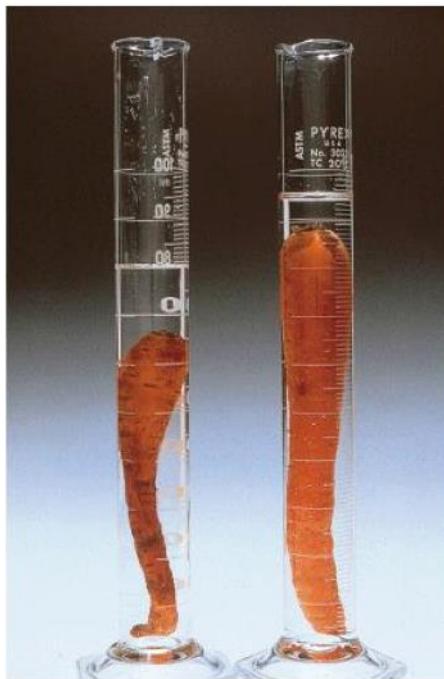


FIGURA 11.21 Quando una carota viene immersa in acqua salata (a sinistra), l'acqua passa verso la soluzione esterna, producendo un avvizzimento della carota. La pressione osmotica esterna alle cellule di carota è in tal caso maggiore di quella interna. Una carota immersa in acqua pura (a destra) non si modifica. Si noti che le molecole di solvente fluiscano attraverso la membrana semipermeabile dalle regioni a bassa pressione osmotica a quelle ad alta pressione osmotica. Questa direzione è opposta a quella del flusso causato da differenze nella normale pressione idrostatica.

48

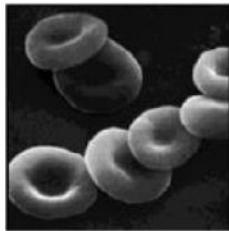
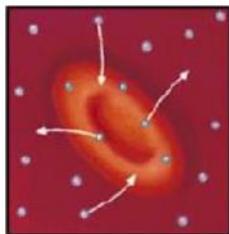


49

Osmosi e Globuli Rossi

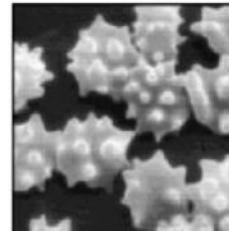
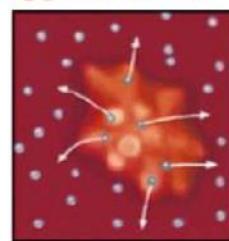
Soluzione Isotonica

I Globuli Rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante



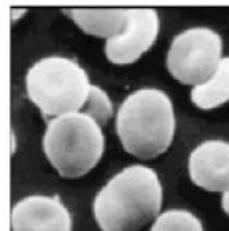
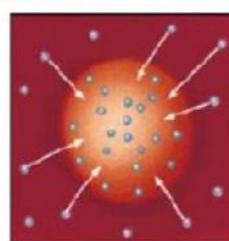
Soluzione Ipertonica

la concentrazione esterna è più alta
Raggrinzimento



Soluzione Ipotonica

la concentrazione esterna è più bassa
Emolisi



50

Tredicesima lezione

martedì 10 novembre 2020 11:49

L'EQUILIBRIO TERMICO NELLE REAZIONI CHIMICHE

La maggior parte delle reazioni chimiche è accompagnata da effetti termici. La disciplina che studia le relazioni fra calore ed altre forme di energia è la TD. La termochimica è quella branca della TD che studia il calore che entra in gioco nelle reazioni chimiche. Si definisce sistema quella porzione di universo con limiti definiti entro la quale avviene una trasformazione. Il resto dell'universo che non fa parte del sistema ma che vi può interagire, si chiama ambiente o intorno.

I sistemi sono classificati in base alla possibilità che hanno di scambiare energia e materia con l'ambiente circostante.

Sistema aperto: scambia materia e energia.

Sistema chiuso: scambia energia ma non materia

Sistema isolato: non scambia nulla

Variabile di stato

Lo stato di un sistema viene definito in modo univoco dai valori che assumono alcuni parametri che lo caratterizzano (T P V) non tutti indipendenti fra loro, detti variabili di stato del sistema.

Funzione di stato

Ogni grandezza che dipende solo dallo stato del sistema e la cui variazione è indipendente dal cammino percorso.

Lo scambio di energia fra un sistema e l'ambiente avviene attraverso calore e lavoro.

Il lavoro

Il lavoro è l'energia coinvolta quando un oggetto viene spostato lungo una certa direzione, sotto l'azione di una forza opposta allo spostamento. $W=F(R_f-R_i)$

Lavoro = forza • spostamento

Joule = Newton • metri

Sollevamento di un corpo di massa m contro forza di gravità di quota h.

$W=mgh$

Il lavoro ha aumentato l'energia potenziale del corpo oppure lavoro speso per accelerare il corpo.

Quando si compie un lavoro su un sistema la sua energia interna aumenta, mentre quando il sistema compie lavoro sull'ambiente, la sua energia interna diminuisce.

I lavori più importanti nella chimica abbiamo il lavoro meccanico e quello elettrico.

Convenzione: se il lavoro entra è positivo, se il lavoro esce è negativo.

Calore

Il calore è un modo per aumentare l'energia interna di un sistema senza interazione di tipo meccanico. Il calore è l'energia trasferita far sistema e ambiente per effetto di una loro differenza di temperatura.

Convenzione: positivo che entra e negativo se esce.

Calorimetria

Se non ci sono variazioni di fase in atto, il trasferimento di calore determina una variazione di temperatura del sistema.

$$q = mcs\Delta t$$

c_s = calore specifico= quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un grammo di una sostanza.

Caloria= calore necessario per aumentare la temperatura di 1 grammo di acqua da 14,5 a 15,5° C. Parlando del lavoro si è introdotto il Joule e per il calore la calorìa. Joule dimostra che calore e lavoro meccanico sono 2 forme di energia. 1 calorìa= 4,184 J

Energia interna (U)

Si definisce energia interna U di un sistema chimico, l'energia totale, somma di tutte le energie possedute dal sistema stesso. Le forme di energia possedute dal sistema possono essere svariate come per esempio energia cinetica, potenziale, termica, elettrica, nucleare, radiante (luce) ecc.

Lo scambio di energia fra un sistema e l'ambiente avviene attraverso calore e lavoro.

Il primo principio della termodinamica

L'energia non può essere né creata né distrutta, ma solo trasformata da una forma in un'altra o tra queste trasferite.

$$\Delta U = q + w$$

Calore e lavoro non si riferiscono a stati del sistema, ma a processi che trasformano uno stato in un altro.

Eperimento di Joule $\Delta U = W$

Se fornissi solo calore $\Delta U = q$

Calore e lavoro dipendono dal processo (percorso) quindi non sono funzioni di stato. Però la loro somma è indipendente dal percorso quindi l'energia interna è funzione di stato. Esiste una funzione di stato detta energia interna la cui variazione $\Delta U = q + w$

U è indipendente dal percorso effettuato, sebbene i valori di q e di W dipendano individualmente dal percorso del processo.

$$Q_{sist} = -Q_{amb}$$

$$W_{sist} = -W_{amb}$$

$$\Delta U_{univ} = \Delta U_{sist} + \Delta U_{amb} = 0$$

Capacità termica C

È il calore necessario per aumentare la temperatura del sistema di un grado.

$$Q = C\Delta t \text{ dove } C = mc$$

Calori specifici molari

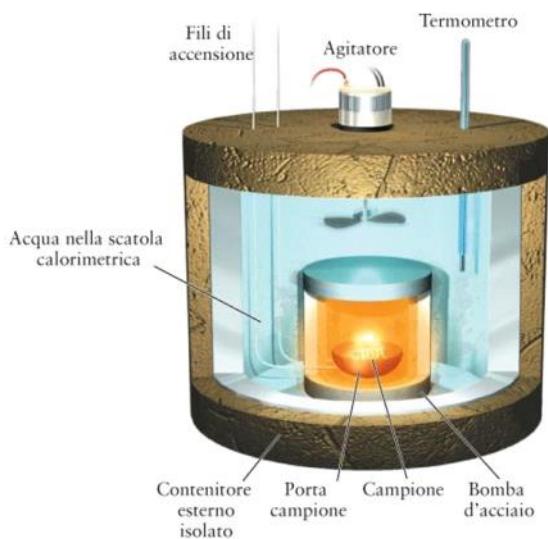
$$Q_v = nc_v \Delta t$$



Trasferimento di calore a volume costante

35

Bomba calorimetrica



$$\Delta U = q_V$$

36

$$\Delta U = q_V$$

VARIAZIONE DI ENERGIA
↓
CALORE ASSORBITO
volume

La variazione di energia interna è uguale al calore assorbito nella reazione condotta a volume costante.

37

Trasferimento di calore a pressione costante

**solo lavoro pressione-volume
(no lavoro elettrico)**

38

$$\Delta U = q_P + w = q_P - P_{\text{est}} \Delta V$$

Pressione esterna = pressione interna = P

$$\Delta U = q_P - P \Delta V$$

$$q_P = \Delta U + P \Delta V$$

P=costante

$$P \Delta V = \Delta(PV)$$

$$q_P = \Delta(U + PV)$$

39

Entalpia (H) = funzione di stato definita come la somma dell'energia interna U e del prodotto della pressione per il volume

$$H = U + PV$$

$$q_P = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

40

Poiché U, P e V sono funzioni di stato, anche H deve esserlo.

41

$$q_P = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

La variazione di entalpia è uguale al calore assorbito nella reazione condotta a pressione costante.

42

$$\Delta H = q_p \quad (\text{a pressione costante})$$

In generale: $\Delta E = \Delta P = \Theta_v$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Interpretazione fisica della funzione entalpia: H è l'energia interna corretta, che riflette le conseguenze della variazione di V mentre l'energia termica viene assorbita a pressione costante.

Il termine $P\Delta V$ tiene conto dell'energia spesa per il lavoro di espansione, invece che aumentare la temperatura del sistema.

43

GAS IDEALE

$P = \text{costante}$

$$nC_V\Delta T = nC_P\Delta T - P\Delta V$$

$$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$= nR\Delta T$$

$$nC_V\Delta T = nC_P\Delta T - nR\Delta T$$

$$\Delta U = Q_p + W_p$$

$$PV_1 = nRT_1$$

$$PV_2 = nRT_2$$

$$C_V = C_P - R$$

$$C_P = C_V + R$$

44

Esercizi 9

45

Termochimica

46

In presenza di una reazione chimica

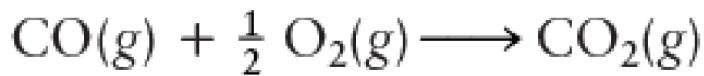
Reagenti \rightleftharpoons Prodotti

Lavorando a pressione costante

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = H_f - H_i \\ &= H_{\text{PRODOTTI}} - H_{\text{REAGENTI}} \\ &= \Delta H_{\text{REAZIONE}} \end{aligned}$$

47

Entalpia di reazione



$$\Delta H = q_p = -2.830 \times 10^5 \text{ J} = -283.0 \text{ kJ/mole}$$

48

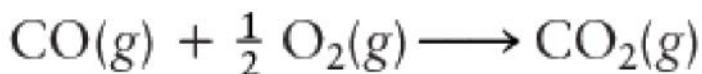
A PRESSIONE COSTANTE

Calore prodotto dalla reazione ($\Delta H < 0$)
Reazione esotermica

Calore assorbito dalla reazione ($\Delta H > 0$)
Reazione endotermica

ALCUNE REAZIONI AVVENGONO $\Delta H = 0$

49



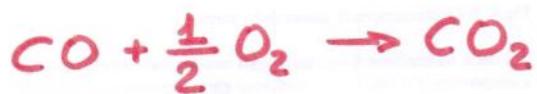
$$\Delta H = q_P = -2.830 \times 10^5 \text{ J} = -283.0 \text{ kJ/mole}$$



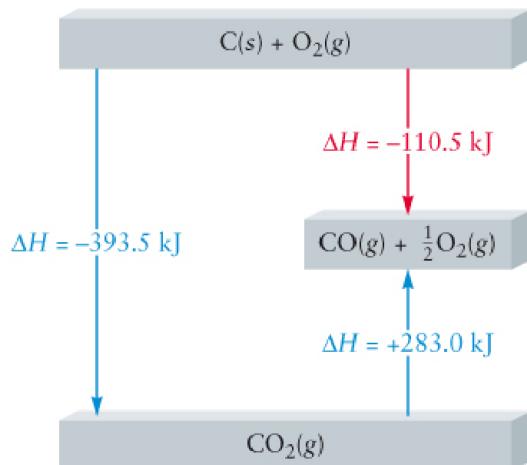
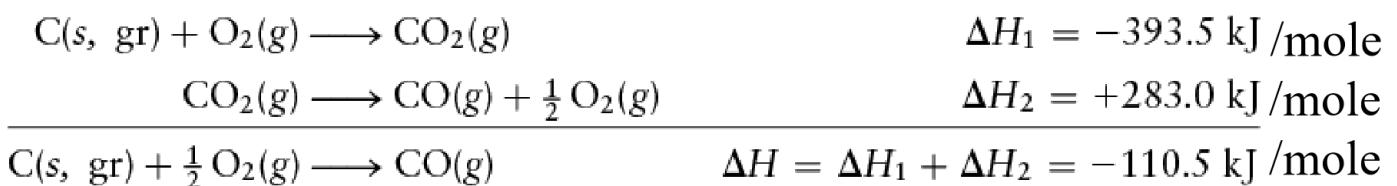
$$\Delta H = +283.0 \text{ kJ/mole}$$

H è una proprietà estensiva

50



51



52

Legge di Hess

Se due o più equazioni chimiche sono sommate per darne un'altra, si devono sommare anche le entalpie di reazione corrispondenti.

53

Entalpie degli stati standard

Stato standard:

Per solidi e liquidi è lo stato termodinamicamente stabile alla pressione di 1 atm e ad una specifica temperatura di riferimento.

Per i gas è la fase gassosa con comportamento ideale alla pressione di 1 atm e ad una specifica temperatura di riferimento.

Per le specie disciolte in soluzione è una soluzione 1M con comportamento ideale alla pressione di 1 atm e ad una specifica temperatura di riferimento.

54

H°, U°

Qualsiasi temperatura può essere scelta come riferimento.

La scelta più comune è 25 °C.

55

Si pongono arbitrariamente a zero le entalpie di determinate sostanze di riferimento nei loro stati standard.

Gli elementi chimici nelle loro condizioni standard a 298.15 K hanno entalpia uguale a zero.

Se sono presenti in diverse forme allotropiche allora si sceglie la più stabile.

56

La variazione di entalpia per una reazione chimica in cui tutti i reagenti e prodotti sono nei rispettivi stati standard ad una temperatura di riferimento è detta entalpia standard (ΔH°) di quella reazione.

Entalpia standard di formazione di un composto ΔH_f° è la variazione di entalpia della reazione che produce 1 mole del composto a partire dagli elementi costituenti nel loro stato stabile, tutti considerati a 25 °C e 1 atm di pressione.

57



Reazione di formazione dell'acqua liquida.

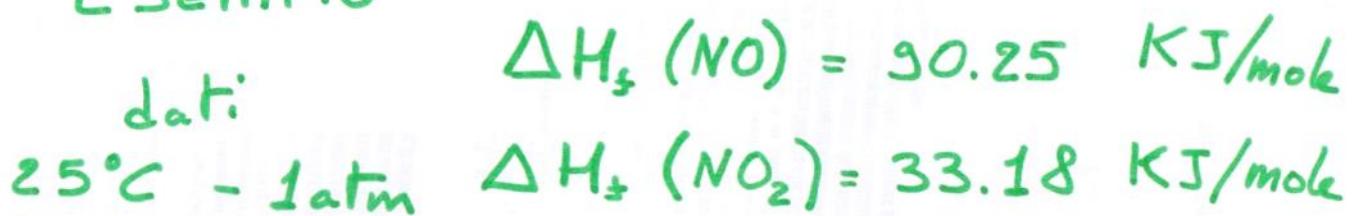
Tanto più l'entalpia di formazione è negativa e tanto più il composto è stabile rispetto agli elementi costituenti.

58

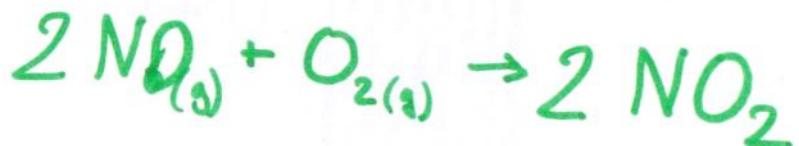
I valori tabulati delle entalpie di formazione standard dei composti rappresentano i dati più importanti per la termochimica, perché consentono di risalire ai ΔH° di tutte le possibili reazioni dei composti stessi.

59

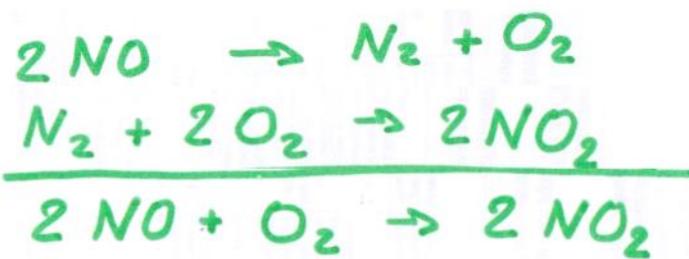
ESEMPIO



calcolare: ΔH° PER LA REAZIONE



60

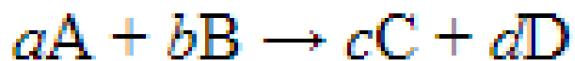


61

$$\begin{aligned} \Delta H &= -2\Delta H_{f,\text{NO}} + 2\Delta H_{f,\text{NO}_2} \\ &= -2 \cdot 90.25 + 2 \cdot 33.18 \\ &= -114.14 \text{ KJ/2 mol · NO} \end{aligned}$$

62

Legge di Hess (2)



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

$$\Delta H^\circ = \sum_{i=1}^{prod} n_i \Delta H_i^\circ - \sum_{j=1}^{reag} n_j \Delta H_j^\circ$$

63

Entalpie di legame

La variazione di entalpia che si verifica quando un legame viene rotto in fase gassosa si chiama entalpia di legame.

L'entalpia di legame è sempre positiva.

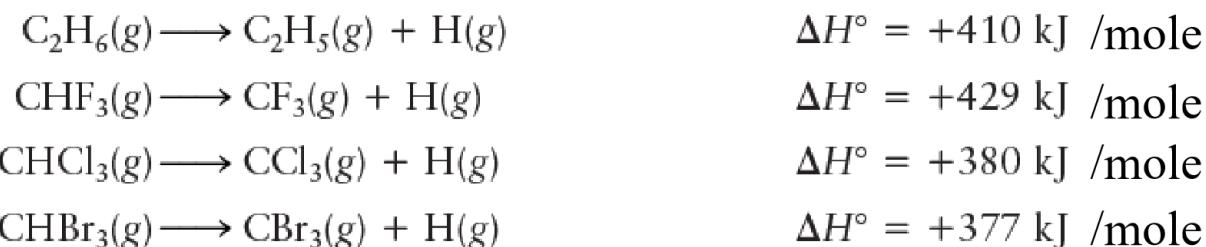
Esempio: legame C-H



$$\Delta H^\circ = +438 \text{ kJ/mole}$$

64

Ancora legame C-H, ma in composti diversi.



Valori simili → si tabulano valori medi.

65

TABELLA 12.5

Entalpie medie di legame

	Entalpia di atomizzazione (kJ mol ⁻¹)‡	Entalpia di legame (kJ mol ⁻¹)†								
		H—	C—	C=	C≡	N—	N=	N≡	O—	O≡
H	218.0	436	413			391			463	
C	716.7	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	472.7	391	292	615	891	161	418	945		
O	249.2	463	351	728					139	498
S	278.8	339	259	477						
F	79.0	563	441			270			185	
Cl	121.7	432	328			200			203	
Br	111.9	366	276							
I	106.8	299	240							

66

Entalpia molare standard di combustione $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$

L'entalpia molare standard di combustione rappresenta l'entalpia della reazione di combustione condotta in condizioni standard.

Formazione H₂O, CO₂

Occorre specificare se H₂O liquida o vapore.

67

Entalpia di combustione

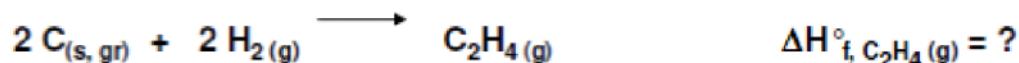


68

L'entalpia molare standard di combustione è molto utile per determinare le entalpie molari standard di formazione di molti composti per i quali non è possibile fare una misura diretta.

69

Consideriamo la reazione di formazione dell'etene $C_2H_4(g)$ a 25°C:



Non è possibile ottenere sperimentalmente il valore di $\Delta H^\circ_f, C_2H_4(g)$, perché in qualunque condizione si operi si ottiene sempre una miscela di prodotti.

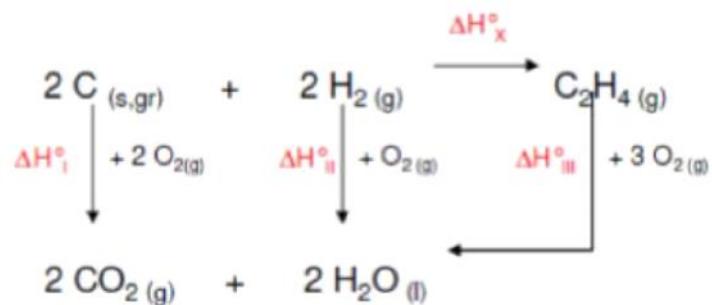
70

Occorre dedurre $\Delta H_f^\circ, C_2H_4(g)$ in modo indiretto.

$$\Delta H_{\text{comb}, C_2H_4(g)}^\circ = -337,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f, CO_2(l)}^\circ = -94,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ = -68,3 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H_X^\circ + \Delta H_{\text{III}}^\circ = \Delta H_I^\circ + \Delta H_{\text{II}}^\circ \quad \Delta H_X^\circ = \Delta H_I^\circ + \Delta H_{\text{II}}^\circ - \Delta H_{\text{III}}^\circ$$

$$\text{dove } \Delta H_I^\circ = 2 \cdot \Delta H_{f, CO_2(g)}^\circ \quad \Delta H_{\text{II}}^\circ = 2 \cdot \Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ \quad \Delta H_{\text{III}}^\circ = \Delta H_{\text{comb}, C_2H_4(g)}^\circ$$

$$\Delta H_{f, C_2H_4(g)}^\circ = 2 \cdot \Delta H_{f, CO_2(g)}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ - \Delta H_{\text{comb}, C_2H_4(g)}^\circ = 2 \cdot (-94,1) + 2 \cdot (-68,3) - (-337,2) = 12,4 \text{ kcal/mol}$$

Quindicesima lezione

martedì 17 novembre 2020 11:44

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA, Gli equilibri chimici

Processo reversibile

Si realizza attraverso una serie continua di stati termodinamici. Una variazione infinitesima delle condizioni esterne è sufficiente per invertire la direzione del processo. Avviene attraverso stati di equilibrio. In caso contrario si ha un processo irreversibile, non si realizza attraverso una serie continua di stati termodinamici. Una variazione infinitesima delle condizioni esterne non è sufficiente per invertire la direzione del processo. Non avviene attraverso stati di equilibrio. Quindi vi è una differenza importante fra processi reversibili ed irreversibili. La direzione di un processo reversibile può essere invertita in ogni istante attraverso una variazione infinitesima delle proprietà dell'ambiente. Questo non si può fare nei processi irreversibili perché sono provocati da differenze finite delle proprietà del sistema e del suo intorno e precedono spontaneamente solo in una direzione.

La natura dei processi spontanei

Una trasformazione è spontanea quando tende ad avvenire senza l'intervento di un'influenza esterna sul sistema. Segue una direzione definita. Un processo spontaneo è anche irreversibile. Esempio: bottiglia di acqua che si ghiaccia immediatamente.

Processi chimici e fisici spontanei

- Una cascata cade verso il basso
- Una zolletta di zucchero si scioglie nel caffè
- Ad 1 atm l'acqua ghiaccia sotto 0° C e il ghiaccio fonde sopra i 0° C
- Il calore fluisce da oggetti più caldi verso quelli più freddi
- Un gas si espande in un pallone vuoto
- Il ferro esposto ad acqua ed aria arrugginisce.

Quando un sistema non si trasforma più spontaneamente, si dice che ha raggiunto una condizione di equilibrio, nel quale tutte le variabili e funzioni di stato rimangono costanti. È di importanza fondamentale poter prevedere se un processo è spontaneo o meno e verso quali condizioni di equilibrio tende. Serve un criterio per stabilire spontaneità e condizioni di equilibrio. I processi spontanei a temperatura ambiente per la maggior parte dei casi sono esotermici e questo può far pensare che la spontaneità sia in relazione alla diminuzione di entalpia (se P costante) o energia interna (V costante) e questo si è creduto vero sino alla fine del XIX secolo. Ci sono però processi che contraddicono questa ipotesi. Ad esempio:

- Solubilizzazione del nitrato d'ammonio
- Evaporazione dell'acqua



A questo scopo, si può osservare che le reazioni spontanee, oltre a portare il sistema in uno stato di minore energia, hanno la tendenza a raggiungere uno stato disordinato. Esempi:

- Trasformazione del ghiaccio in acqua liquida e poi in vapore.
- Dissoluzione di un sale in acqua
- Espansione di un gas nel vuoto

La direzione di questi processi è direttamente osservabile attraverso gli stati iniziale e finale, indipendentemente dal percorso seguito durante il processo. Ciò suggerisce l'esistenza di una nuova funzione di stato che indica la direzionalità di un processo spontaneo. Questa funzione è l'entropia e sarà definita in modo che il segno della sua variazione indichi la direzione spontanea del processo. Attenzione però che per vedere la direzione spontanea di un processo non è sufficiente considerare la variazione di entropia del sistema, ma si deve considerare quella dell'intero universo.

Universo=sistema +ambiente

In TD, la funzione che misura la distribuzione casuale, vale a dire il disordine di un sistema, è l'entropia (S). S è una funzione di stato e quindi ha un valore univoco una volta fissate le condizioni T e P del sistema. La variazione di entropia è determinata dalla quantità di calore assorbito o ceduto dal sistema e dalla temperatura alla quale avviene il processo.

L'entropia(S) è una misura del disordine di un sistema. Più aumenta il disordine e più aumenta l'entropia, più

Variazione di entropia è determinata dalla quantità di calore assorbito o ceduto dal sistema e dalla temperatura alla quale avviene il processo.

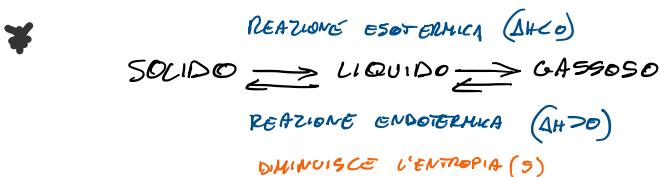
L'entropia(S) è una misura del disordine di un sistema. Più aumenta il disordine e più aumenta l'entropia, più aumenta l'ordine più si abbassa l'entropia.

$$\Delta S = S_f - S_i$$

Per una trasformazione reversibile: $\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$

Per una trasformazione reversibile a T e P costante nella quale la quantità di calore in gioco è q_{rev} : $\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$

Dove q_{rev} è la quantità di calore finita che il sistema assorbe durante il processo reversibile isotermo.





Il secondo principio della termodinamica

In un sistema isolato le trasformazioni spontanee avvengono con aumento di entropia, mentre quelle reversibili (all'equilibrio) avvengono con entropia invariata.

22

L'entropia dell'universo aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in un processo all'equilibrio

per un processo spontaneo: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$

per un processo all'equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$

L'entropia dell'universo tende ad aumentare continuamente.

23

Solidificazione di un liquido ??? $\Delta S < 0$

Variazioni di entropia nell'ambiente (ΔS_{amb})



(a)

Processo esotermico
 $\Delta S_{\text{amb}} > 0$



(b)

Processo endotermico
 $\Delta S_{\text{amb}} < 0$

24

1. In un processo reversibile l'entropia totale del sistema e dell'ambiente non cambia.
2. In un processo irreversibile, l'entropia totale del sistema e dell'ambiente deve aumentare.
3. Un processo nel quale $\Delta S_{\text{tot}} < 0$ è impossibile (nella direzione indicata).

25

$\Delta S_{\text{tot}} > 0$ $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ $\Delta S_{\text{tot}} < 0$	spontaneo = irreversibile reversibile impossibile nella direzione indicata
---	---

Queste affermazioni, per il loro potere predittivo, costituiscono il fulcro del secondo principio della termodinamica.

26

Teorema del calore di Nernst

In qualunque processo termodinamico che coinvolga solo fasi pure nei loro stati di equilibrio, la variazione di entropia si avvicina a zero via via che la temperatura si avvicina a 0 K.

27

Il terzo principio della termodinamica

L'entropia di qualunque sostanza pura (elemento o composto) nel suo stato di equilibrio raggiunge il valore zero allo zero assoluto di temperatura (0 K).

Il terzo principio permette di determinare l'entropia di una sostanza.

28

E' una assunzione giustificata dal fatto che allo zero assoluto si assume non vi sia alcun moto termico che corrisponde a disordine molecolare.

In generale il riscaldamento aumenta il disordine e quindi l'entropia, mentre il raffreddamento diminuisce l'entropia.

L'entropia è proporzionale al numero di stati o modi in cui il sistema si può organizzare: in un cristallo perfetto tutti gli atomi occupano una posizione ben definita, unica, e a questo stato si può assegnare valore nullo per l'entropia.

29

Entropie degli stati standard

Dal terzo principio è possibile calcolare le entropie di formazione standard delle sostanze.

Queste entropie sono valori assoluti e rappresentano l'aumento di entropia che la sostanza subirebbe se venisse riscaldata da 0 K ad una determinata temperatura.

30

Entropia assoluta (S_T)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{REV}}{T}$$

$$dq_{REV} = n c_p dT$$

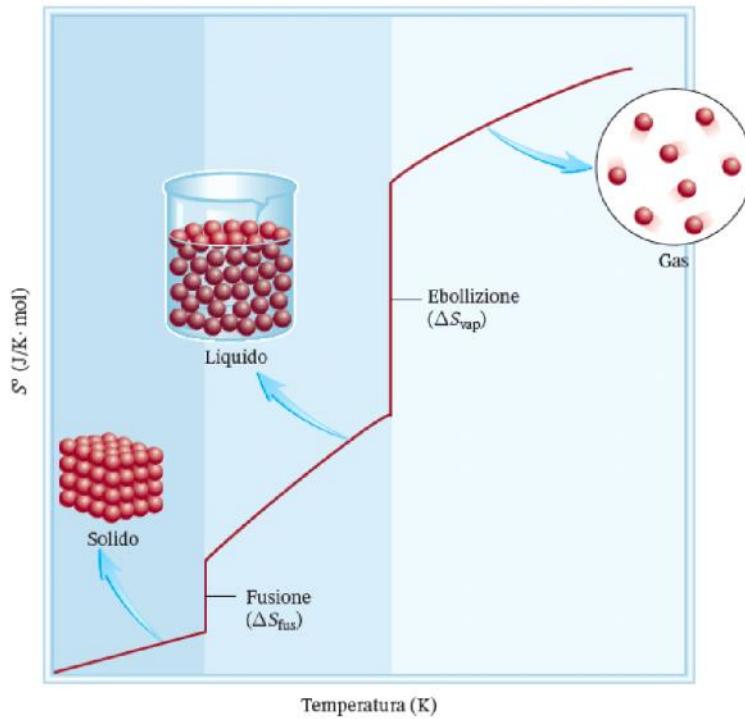
Calore fornito a pressione costante

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n c_p dT}{T} \quad S_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (n=1)$$

Entropia molare standard

$$S^\circ = \int_0^{298.15} \frac{c_p}{T} dT + \Delta S \text{ (la fase cambia tra 0 e 298.15 K)}$$

32



33

1) L'entropia assoluta standard di un elemento non è zero, contrariamente alla sua entalpia standard di formazione.

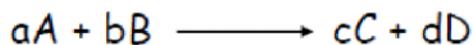
2) I valori minimi delle entropie si trovano per sostanze con strutture rigide e compatte, come p. es. boro, carbonio, silicio etc., mentre i gas presentano i valori più elevati di entropia.

3) A parità di stato di aggregazione l'entropia aumenta con la complessità della molecola.

34

Entropia standard di reazione

Analogamente alla variazione di entalpia, la variazione di entropia standard per una reazione ΔS^0_{reaz} è data dalla differenza di entropie standard fra prodotti e reagenti.



$$\Delta S^0_{\text{reaz}} = [cS^0(C) + dS^0(D)] - [aS^0(A) + bS^0(B)]$$

35

Se ragioniamo in termini di disordine è intuitivo che:

- una reazione che avviene con un aumento del numero di moli, oppure che trasforma sostanze solide o liquide in sostanze gassose, avviene con aumento di entropia
- una reazione che procede con diminuzione del numero di moli avrà un $\Delta S < 0$
- una reazione gassosa per la quale non c'è variazione del numero di moli potrà avere ΔS sia positivo che negativo ma sarà comunque un valore molto piccolo

Qual è il segno della variazione di entropia per la seguente reazione? $2\text{Zn} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{ZnO} (\text{s})$

36

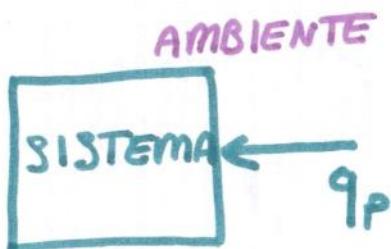
Criterio di spontaneità

Energia libera di Gibbs (G)

Processi a T e P costanti

Invece di S si usa la funzione G *energia libera* (derivata da S)

37



$$\Delta H_{\text{SIST}} = q_P$$

$$\Delta H_{\text{AMB}} = -\Delta H_{\text{SIST}}$$

$$\Delta S_{\text{AMB}} = \frac{-q_P}{T_{\text{AMB}}} = -\frac{\Delta H_{\text{SIST}}}{T_{\text{AMB}}}$$

38

La variazione totale di entropia è quindi:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T_{\text{amb}}} \\ &= \frac{-(\Delta H_{\text{sist}} - T_{\text{amb}} \Delta S_{\text{sist}})}{T_{\text{amb}}}\end{aligned}$$

Ma T è costante sia per sistema che per ambiente e quindi:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-\Delta(H_{\text{sist}} - TS_{\text{sist}})}{T}$$

39

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-\Delta(H_{\text{sist}} - TS_{\text{sist}})}{T}$$

Definiamo la funzione G

$$G = H - TS$$

Si ottiene:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-\Delta G_{\text{sist}}}{T}$$

40

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

spontaneo

$$\Delta G_{\text{sist}} < 0$$

ENERGIA LIBERA

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0$$

reversibile

$$\Delta G_{\text{sist}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} < 0$$

impossibile
nella direzione
indicata

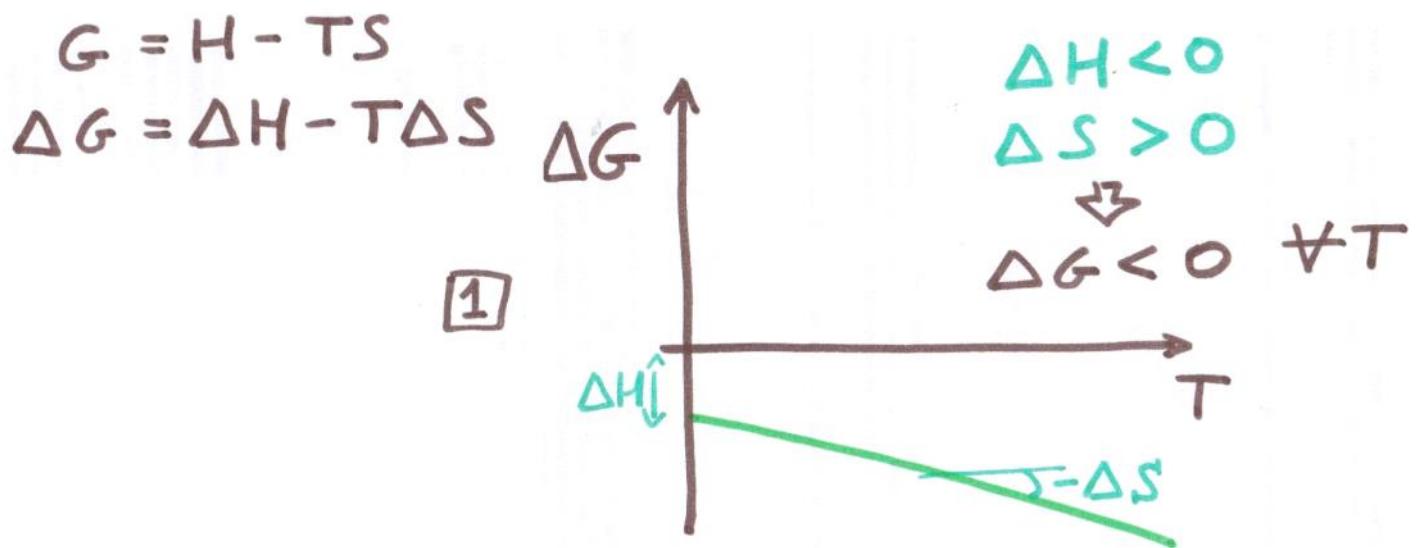
$$\Delta G_{\text{sist}} > 0$$

41

La diminuzione di energia libera di un sistema corrisponde ad un aumento di entropia dell'universo.

G è quindi una funzione TD che permette di stabilire la spontaneità o meno di un processo a T e P costanti.

42



**Reazione spontanea indipendentemente dal valore della T.
Reazione favorita sia entalpicamente (esotermica) sia entropicamente (aumento del disordine).**

43

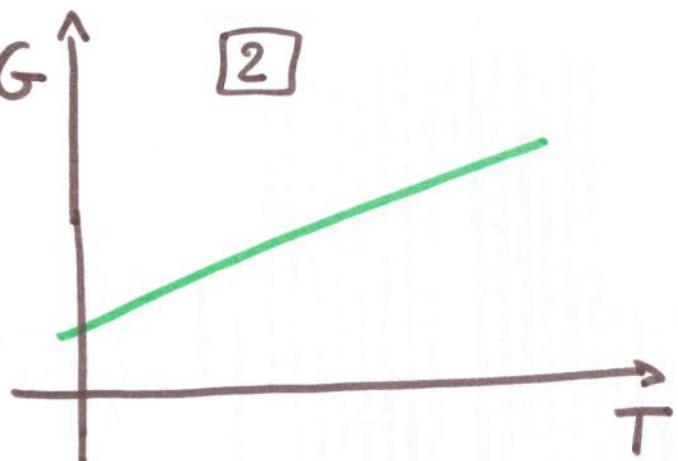
$$G = H - TS$$

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

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta S < 0$$

$\Delta G > 0 \forall T$



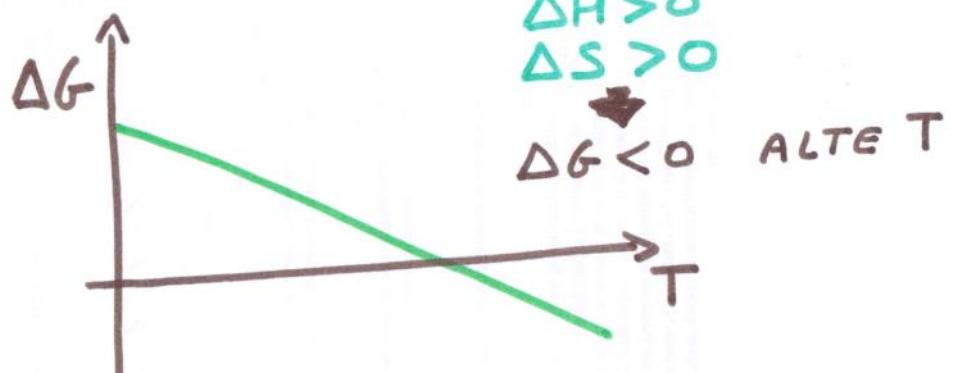
**Reazione spontanea in senso inverso indipendentemente dalla T.
Reazione sfavorita sia entalpicamente (endotermica) sia entropicamente (diminuzione del disordine).**

44

$$G = H - TS$$

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

3



**Reazione spontanea ad elevate T.
Reazione sfavorita entalpicamente, favorita entropicamente**

45

$$G = H - TS$$

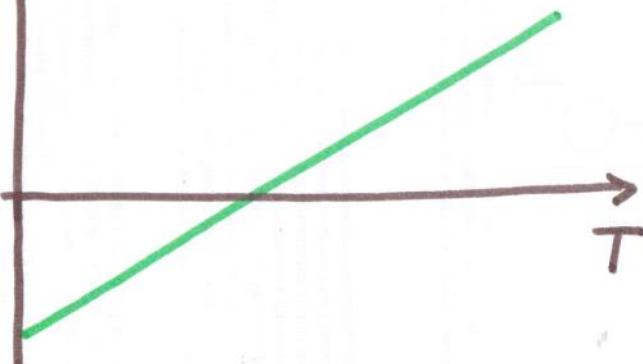
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG

$\Delta H < 0$
 $\Delta S < 0$

$\Rightarrow \Delta G < 0$
BASSE T

4

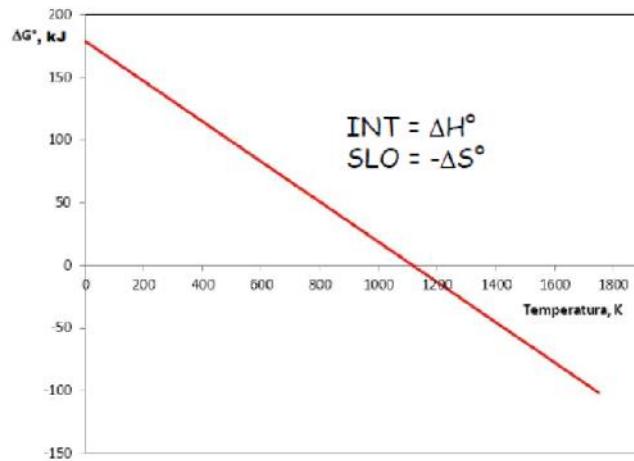
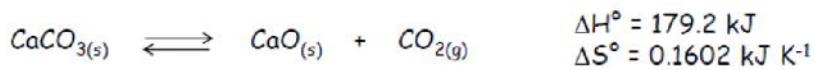


Reazione spontanea a basse T

Reazione favorita entalpicamente, sfavorita entropicamente

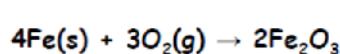
46

Consideriamo la decomposizione termica del $CaCO_3$.

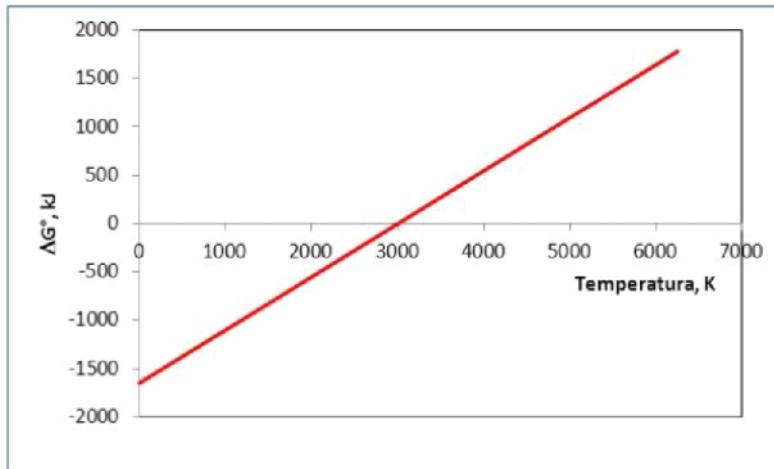


A temperatura ambiente la reazione non è spontanea ($\Delta G^\circ > 0$). Diventa spontanea quando $T > 1118.6 \text{ K}$ ($\Delta G^\circ < 0$).

47



$$\Delta H^\circ = -1648,4 \text{ kJ}$$
$$\Delta S^\circ = -0,549 \text{ kJ K}^{-1}$$



L'arrugginirsi del ferro è accompagnato da una grande diminuzione nell'entropia del sistema. Tuttavia, l'arrugginirsi del ferro è un processo spontaneo.

48

Energia libera degli stati standard

L'energia G molare standard di formazione di un composto è la variazione di energia libera ΔG_f° relativa alla reazione nella quale 1 mole del composto nel suo stato standard si forma a partire dagli elementi nei loro stati standard.

Quindi per un elemento $\Delta G_f^\circ=0$

49

REAZIONE CHIMICA

$$\Delta G^\circ = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^\circ - \sum_j v_j \Delta G_{f,j}^\circ$$

PRODOTTI

REAGENTI

50

L'equilibrio chimico



**Lo stato di equilibrio è caratterizzato da una
costante di equilibrio (K)**

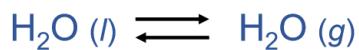
51

L'equilibrio è uno stato nel quale non si osservano variazioni osservabili nel tempo.

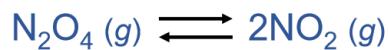
All'equilibrio:

- Le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali
- Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti

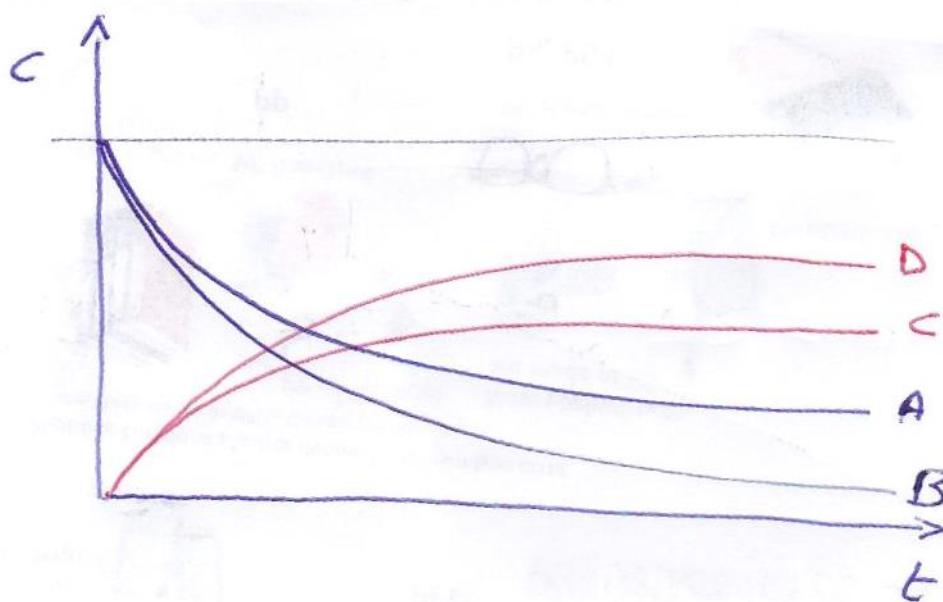
Equilibrio fisico



Equilibrio chimico



52



53

La posizione dell'equilibrio chimico corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico di una miscela di reazione.

Ovvero $\Delta G=0$

Quindi per conoscere le condizioni di equilibrio di una reazione chimica, dobbiamo calcolarci il ΔG di una reazione e vedere in quali condizioni si annulla.

54

ΔG° vale per gas ad 1 atm e soluti a concentrazione 1 M.

ΔG° può dire se un processo a T e P costanti è spontaneo o no quando i reagenti e i prodotti si trovano in condizioni standard.

Comunemente, ci troviamo in condizioni di P e concentrazione dei reagenti e dei prodotti diverse da quelle standard.

È importante quindi poter conoscere il valore di ΔG in condizioni di pressione o concentrazione qualsiasi.

Occorre trovare una relazione che lega il ΔG con la pressione (in caso di gas) o con la concentrazione (in caso di soluzioni).

55

Se consideriamo l'espansione isoterma di una mole di gas ideale dalla pressione P_1 alla pressione P_2 , si trova:

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) = nRT \ln P$$

$P_{ref}=1 \text{ atm}$

Pressione in atmosfere

Il termine nel logaritmo è adimensionale!!!!

56

L'espressione dell'equilibrio per reazioni in fase gassosa

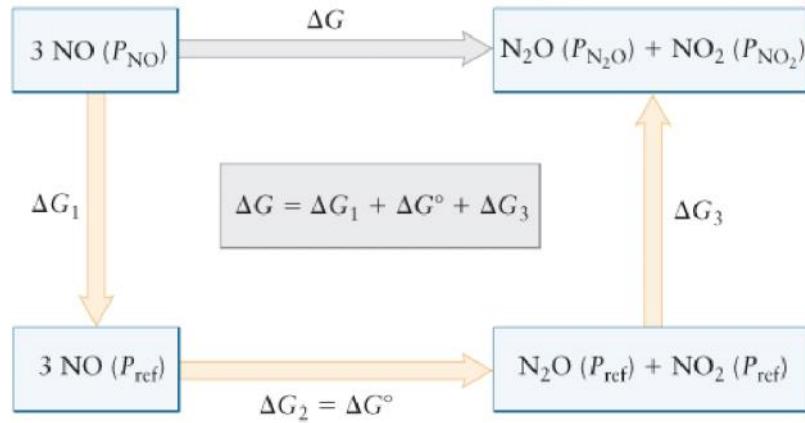
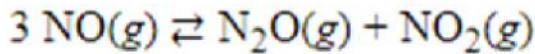
Consideriamo la seguente reazione in fase gassosa nella quale reagenti e prodotti non siano a $P=1 \text{ atm}$



Cerchiamo il ΔG

57

il ΔG deve essere calcolato attraverso un processo a 3 stadi
(G è funzione di stato)



58

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G^{\circ} + \Delta G_3$$

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right) = nRT \ln P$$

$$\Delta G_1 = 3RT \ln\left(\frac{P_{\text{ref}}}{P_{\text{NO}}}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{\text{ref}}}{P_{\text{NO}}}\right)^3$$

$$\Delta G_3 = RT \ln\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{P_{\text{ref}}}\right) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{ref}}}\right) = RT \ln\left[\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{O}}}{P_{\text{ref}}}\right)\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{ref}}}\right)\right]$$

59

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G^\circ + \Delta G_3$$

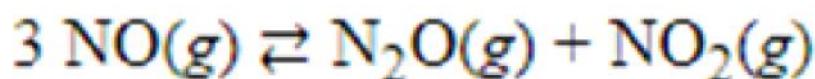
$$= \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_{N_2O}/P_{ref})(P_{NO_2}/P_{ref})}{(P_{NO}/P_{ref})^3} \right]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

60

$$Q = \frac{(P_{N_2O}/P_{REF})(P_{NO_2}/P_{REF})}{(P_{NO}/P_{REF})^3}$$

$$= \frac{P_{N_2O} P_{NO_2}}{P_{NO}^3} \quad P_{REF} = 1 \text{ atm}$$



PRESSIONI IN ATMOSFERE!

61

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

All'equilibrio $\Delta G = 0$

$$-\Delta G^\circ = RT \ln Q_{\text{eq}} = RT \ln K$$

K = costante di equilibrio

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{(P_{N_2O}/P_{\text{ref}})_{\text{eq}} (P_{NO_2}/P_{\text{ref}})_{\text{eq}}}{(P_{NO}/P_{\text{ref}})^3_{\text{eq}}} \right]$$

62

$$K = \frac{(P_{N_2O})_{\text{eq}} (P_{NO_2})_{\text{eq}}}{(P_{NO})^3_{\text{eq}}} \quad Q = \frac{P_{N_2O} * P_{NO_2}}{P_{NO}^3}$$

Dal confronto di Q e K:

- Se $Q > K$, significa che i prodotti sono in quantità maggiore rispetto a quelli all'equilibrio e quindi si prevede che la reazione proceda verso sinistra, a favore dei reagenti.
- Se $Q < K$, si prevede che proceda verso i prodotti.
- Se $Q = K$, la reazione è in condizioni di equilibrio.

63

ΔG° per definizione dipende solo dalla temperatura

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(T)$$

$$-\Delta G^\circ(T) = RT \ln K$$

Quindi $\Delta G^\circ/RT$ è costante per un dato valore di T

Quindi K è funzione della sola temperatura

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K(T)$$

64

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K(T)$$

Tanto più $\Delta G^\circ < 0$ e tanto più il processo è favorito, ovvero la reazione spostata verso la formazione di prodotti.

Tanto più $\Delta G^\circ > 0$ e tanto più il processo è sfavorito, ovvero la reazione spostata verso la formazione di reagenti.

Se $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow K > 1$ reazione spostata verso i prodotti

Se $\Delta G^\circ > 0 \rightarrow K < 1$ reazione spostata verso i reagenti

Se $\Delta G^\circ = 0 \rightarrow K = 1$ reagenti e prodotti presenti in quantità paragonabili all'equilibrio⁶⁵



$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_{\text{REF}}}\right)_{\text{eq}}^c \left(\frac{P_D}{P_{\text{REF}}}\right)_{\text{eq}}^d}{\left(\frac{P_A}{P_{\text{REF}}}\right)_{\text{eq}}^a \left(\frac{P_B}{P_{\text{REF}}}\right)_{\text{eq}}^b} \right]$$

66

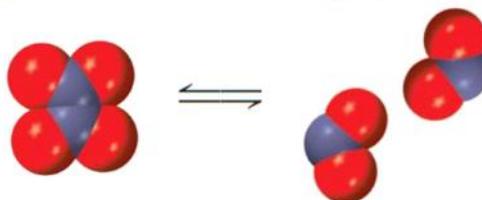
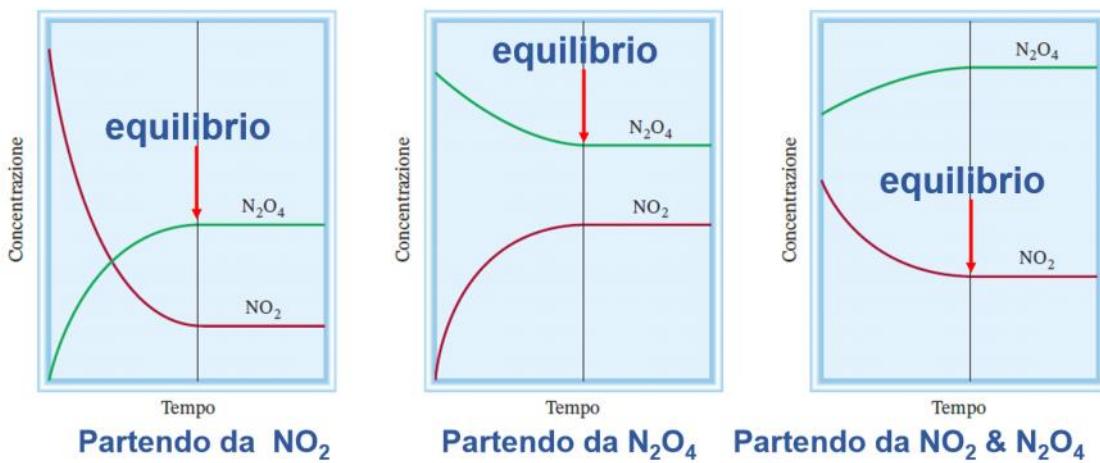
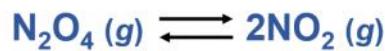
$$\left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^c \left(\frac{P_D}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^d}{\left(\frac{P_A}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^a \left(\frac{P_B}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^b} \right] = K \quad (\mathbf{K_P})$$

K è adimensionale !!!

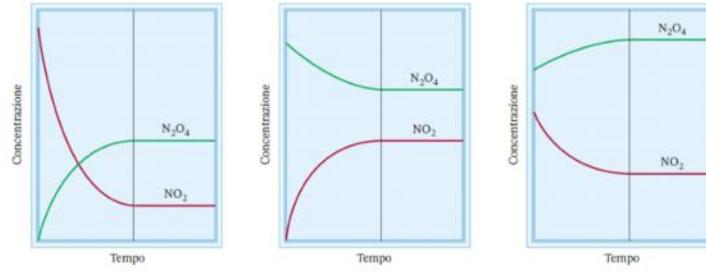
$P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$

$$\frac{\left(\frac{P_C}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^c \left(\frac{P_D}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^d}{\left(\frac{P_A}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^a \left(\frac{P_B}{P_{\text{ref}}}\right)_{\text{eq}}^b} = K$$

67



68



costante

Tabella 15.1 Il sistema NO₂-N₂O₄ a 25 °C

Concentrazioni iniziali (M)		Concentrazioni all'equilibrio (M)		Rapporto delle concentrazioni all'equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]/[N ₂ O ₄]	[NO ₂] ² /[N ₂ O ₄]
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

69

Reazioni in soluzioni ideali

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right)$$

$$\Delta G = nRT \ln\left(\frac{c}{c_{\text{ref}}}\right) = nRT \ln c$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{([C]/c_{\text{ref}})^c ([D]/c_{\text{ref}})^d}{([A]/c_{\text{ref}})^a ([B]/c_{\text{ref}})^b} \right]$$

70

$$\left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{\text{eq}} = K \quad (\mathbf{K_c})$$

K è una costante adimensionale!

Concentrazioni in Mol/L

71

Correlazione fra le costanti K_p e K_c .

per i gas perfetti

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = \frac{(c_C)^c \cdot (c_D)^d}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} \cdot (R \cdot T)^{d+c-a-b} = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta v}$$

$$[\Delta v = (d + c) - (a + b)]$$

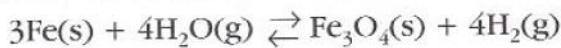
$K_p = K_c$ quando non c'è variazione del numero di moli.

72

Equilibri eterogenei

Supponiamo che ci siano contemporaneamente fase gassosa e fase solida (o liquida).

La legge dell'equilibrio chimico può essere ancora applicata.



La K_c della reazione è:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Le concentrazioni delle fasi condensate non compaiono nella espressione della K_p .

73

L'equilibrio eterogeneo si instaura nelle reazioni nelle quali i reagenti e i prodotti sono in fasi differenti.



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$[\text{CaCO}_3] = \text{costante}$
 $[\text{CaO}] = \text{costante}$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K'_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

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

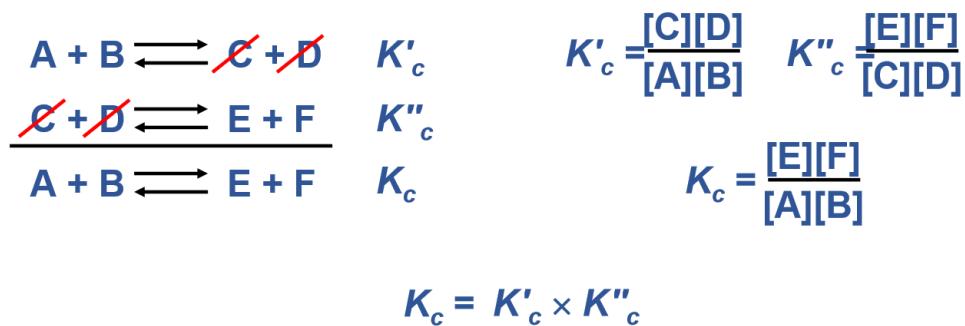
La concentrazione di solidi e liquidi puri non viene inclusa nell'espressione della costante di equilibrio.

74



P_{CO_2} Non dipende dalla quantità di CaCO_3 o CaO

75



Se una reazione può essere espressa come somma di due o più reazioni, la costante di equilibrio della reazione globale è data dal prodotto delle costanti di equilibrio delle singole reazioni.

76

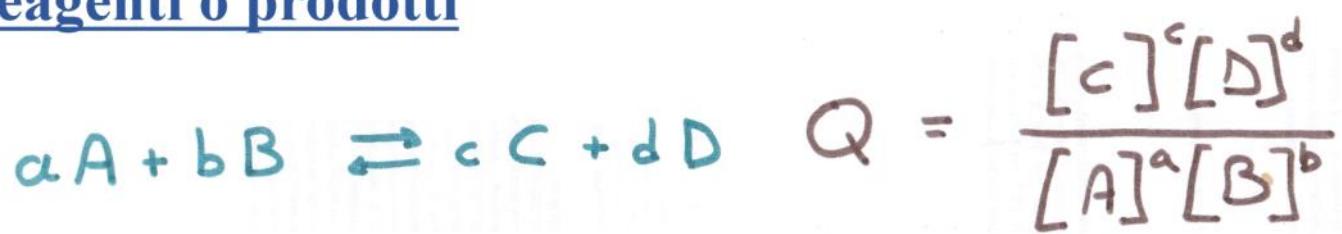
Il principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio, che viene perturbato dall'esterno mediante una variazione di concentrazione, di pressione o di temperatura, modifica la propria composizione in modo da opporsi all'avvenuto cambiamento.

(Cioè tende a tornare all'equilibrio.)

77

Effetto della variazione della concentrazione dei reagenti o prodotti

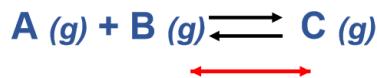


Se si diminuisce la concentrazione di un prodotto, l'equilibrio si sposterà verso destra, in modo da opporsi a questa diminuzione.

Viceversa se viene aggiunto un prodotto o tolto un reagente.

78

• Variazioni di volume e pressione



Variazione

Aumento di pressione

Diminuzione di pressione

Aumento di volume

Diminuzione di volume

L'equilibrio si sposta verso

dove ci sono meno moli di gas

dove ci sono più moli di gas

dove ci sono più moli di gas

dove ci sono meno moli di gas

79

Effetto della variazione di pressione o volume



$$Q = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$P_A = x_A P_{\text{tot}}$$

$$P_A^a = x_A^a P_{\text{tot}}^a$$

$$K_x = \frac{(x_c)^c (x_d)^d}{(x_a)^a (x_b)^b}$$

$$Q = \frac{(x_c)^c (x_d)^d}{(x_a)^a (x_b)^b} P_{\text{tot}}^{(c+d-a-b)}$$

$$= K_x P^{\Delta v}$$

$$\Delta v = c + d - a - b$$

80

Effetto della variazione della pressione

$$Q = K_x P^{\Delta v}$$

Δv esprime la variazione del numero di moli.

Se $\Delta v > 0$ vuol dire che la reazione avviene con aumento di moli.

Δv è calcolato solo sulla base delle specie gassose.

81

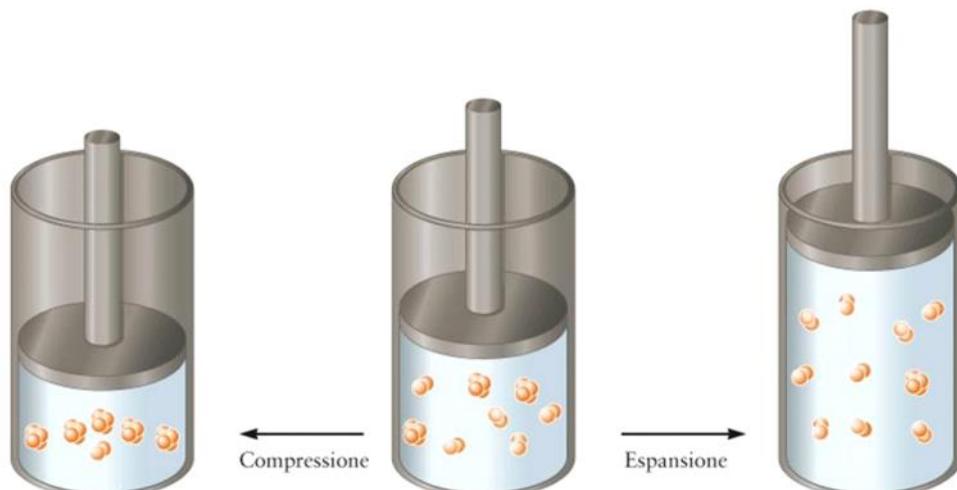
Effetto della variazione di volume

$$Q = K \times P^{\Delta v}$$

Se $\Delta v > 0$ vuol dire che la reazione avviene con aumento di volume (a pressione costante).

Se $\Delta v < 0$ vuol dire che la reazione avviene con aumento di pressione (a volume costante).

82



83

Effetto della variazione della temperatura

Se la reazione è *esotermica* e si aumenta la temperatura, il sistema si oppone a questo aumento assorbendo calore, ovvero si sposta verso sinistra (la reazione inversa è endotermica).

In una reazione esotermica un aumento di T sposta l'equilibrio verso i reagenti, viceversa, una diminuzione di T sposta verso i prodotti.

Al contrario se reazione endotermica.

84

- Variazioni di Temperatura

<u>Cambiamento</u>	<u>Reaz esotermica</u>	<u>Reaz endotermica</u>
Aumento della temperatura	K diminuisce	K aumenta
Diminuzione della temperatura	K aumenta	K diminuisce

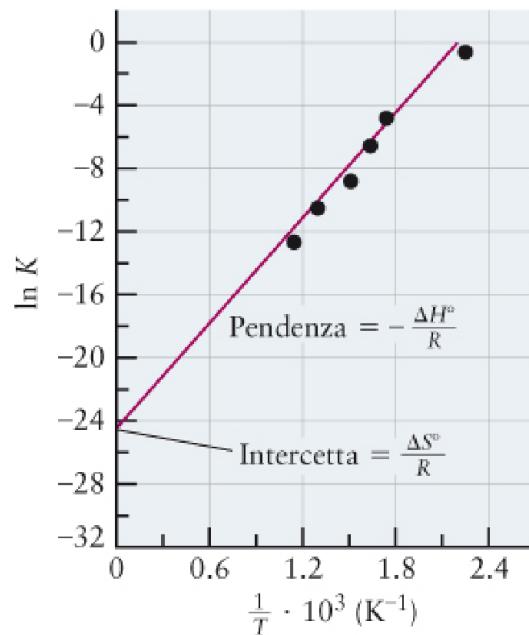
85

Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura

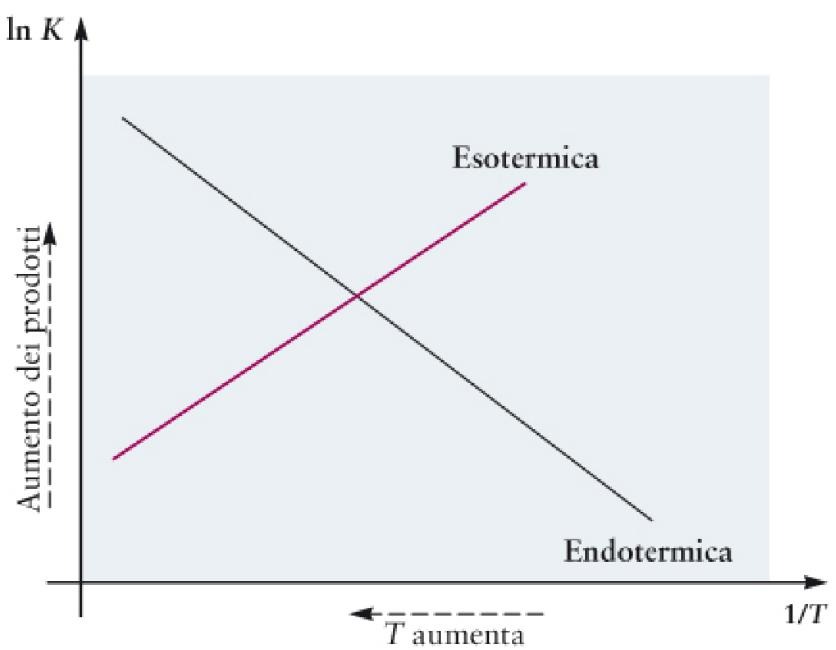
$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

86



87



88

Esercizi 10

89

17 lezione

martedì 24 novembre 2020 11:33

esercizi



Equilibri acido-base

1

ACIDI

OSSIACIDI

Anidridi + acqua



IDRACIDI

Idrogeno + Non Metallo
*(Formano Idracidi gli elementi del VII
gruppo e lo zolfo)*

H₂S
HF
HCl
HBr
HI

2

IDROSSIDI (BASI)

Gli idrossidi derivano dalla reazione di un ossido con l'acqua



3

ACIDI e BASI in soluzione acquosa



Si dissociano o si ionizzano



Soluzioni acide



Soluzioni basiche

4

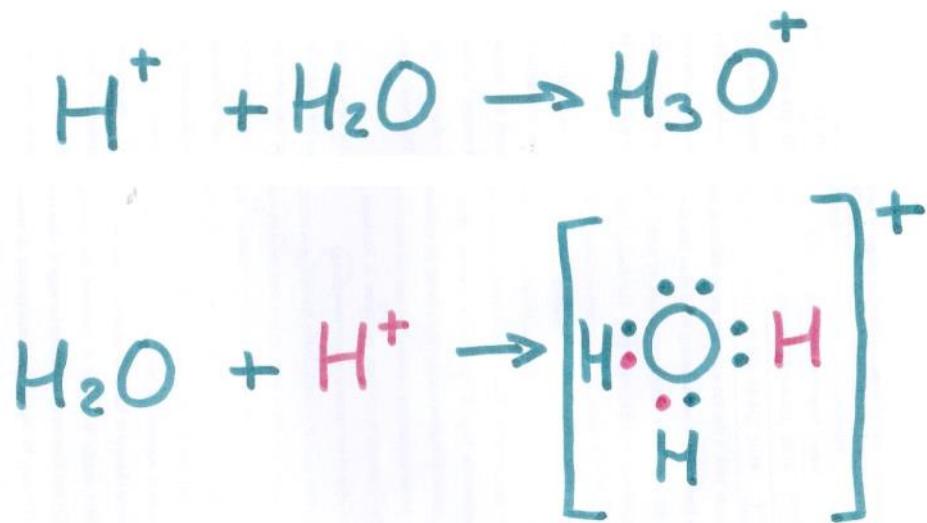
Definizione di acidi e basi di Arrhenius

Un acido è una sostanza che, quando disciolta in acqua, aumenta la concentrazione di ioni idronio (H_3O^+) rispetto all'acqua pura.

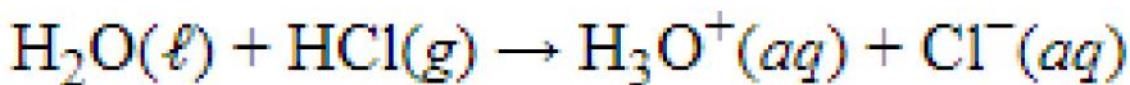
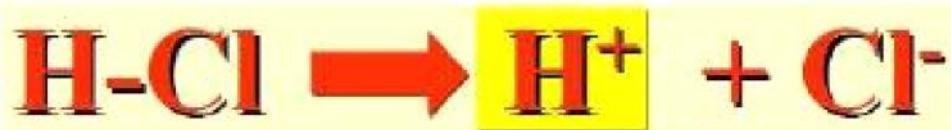
Una base è una sostanza che, quando disciolta in acqua, aumenta la concentrazione di ioni idrossido (OH^-) rispetto all'acqua pura.

5

Lo ione H^+ è in pratica un singolo protone e non rimane isolato quando si trova in ambiente acquoso.



6

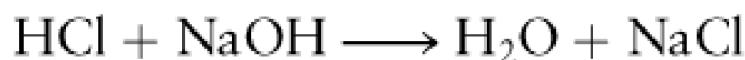


7

Acido + base → neutralizzazione



Se si aggiungono gli ioni «spettatori»:



Acido Base Acqua Sale

8

Nel processo di neutralizzazione
Acido + base → H₂O + sale

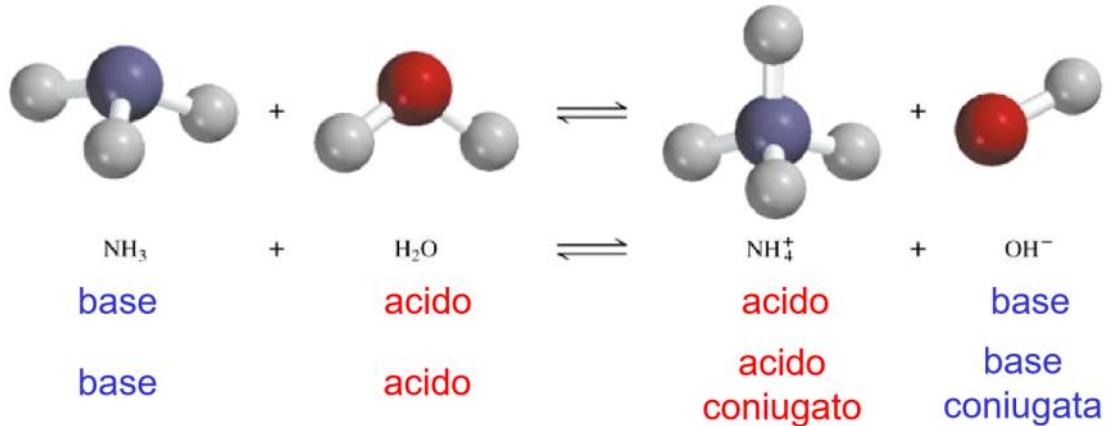
9

Limiti della teoria di Arrhenius

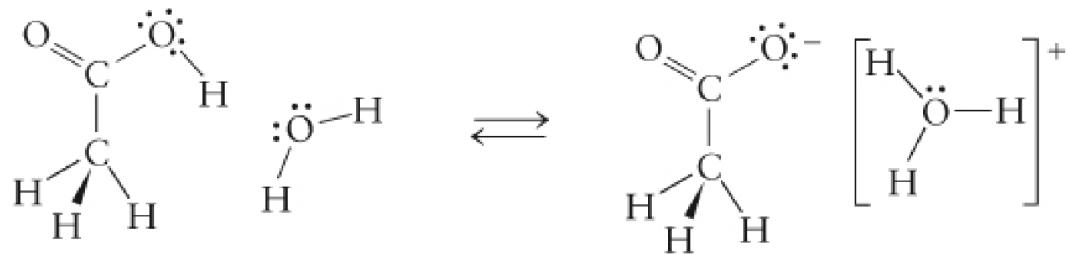
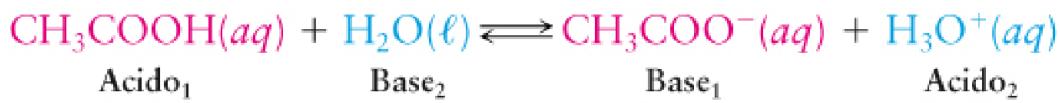
- Non riesce a spiegare il comportamento acido di alcune sostanze che non contengono ioni H⁺ nella loro formula (e.g. CO₂ discolta in H₂O) o quello basico di sostanze che non contengono gruppi OH (come l'ammoniaca NH₃)
- E' limitata alle soluzioni acquose (ma molte sostanze si comportano da acidi o basi anche in altri solventi)

13

Un' **acido** di **Brønsted** è un donatore di protoni
 Una **base** di **Brønsted** è un accettore di protoni



14



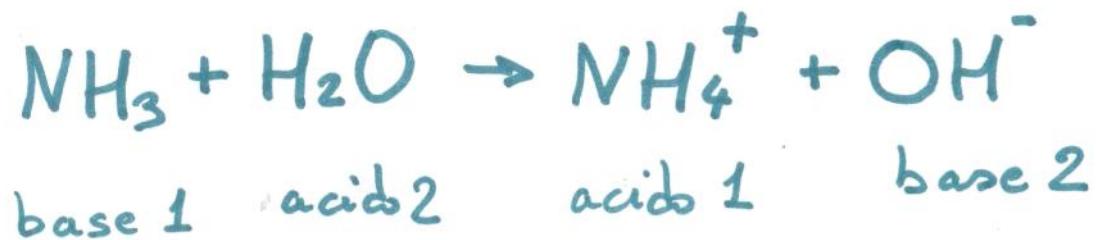
15

Acidi e basi si presentano come coppie acido-base coniugate, che sono messe in relazione dal trasferimento di un protone.

In una reazione acido-base, l'acido dona un protone alla base e viene convertito nella sua base coniugata. La base accetta il protone e viene convertita nel suo acido coniugato.

In base a questa definizione non c'è acido senza la base e viceversa.

16



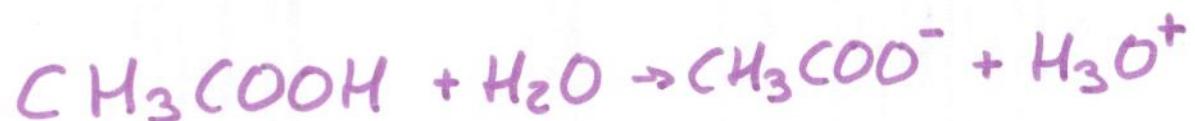
NH_3 accetta H^+ da H_2O

17

Diversamente da quella di Arrhenius, la definizione di Bronsted-Lowry può essere usata anche per soluzioni non acquose.

18

Composti anfoteri



↑
BASE

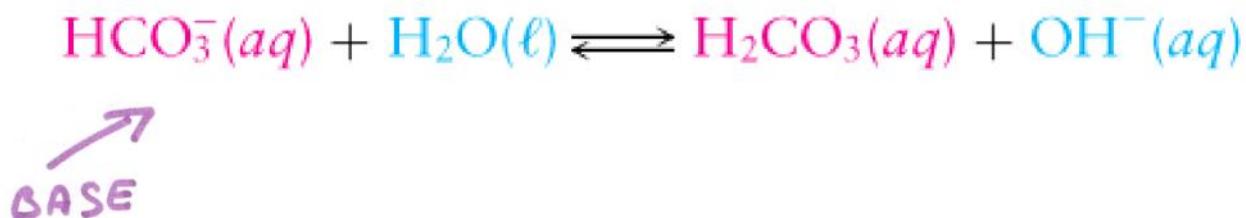
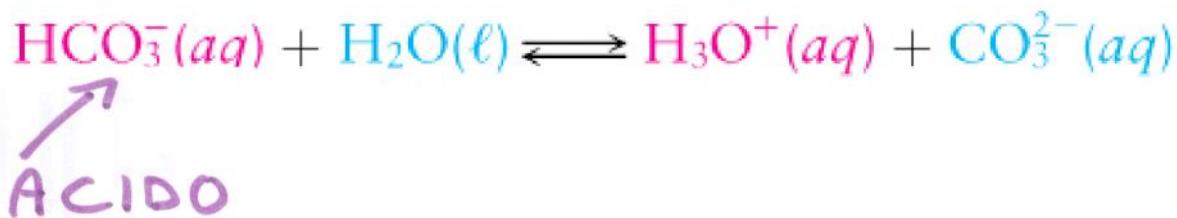


↑
ACIDO

Un anfotero è una sostanza che può manifestare comportamento sia acido che basico.

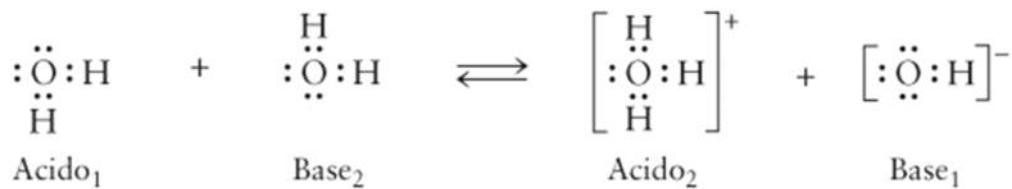
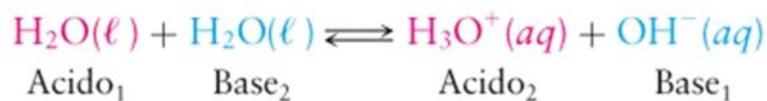
19

Composti anfoteri

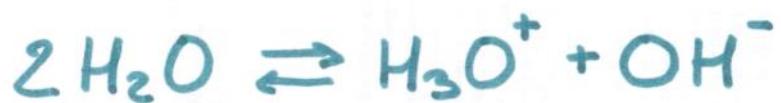


20

Autoionizzazione dell'acqua



21



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3.2 \cdot 10^{-18}$$

- Reazione di equilibrio.
- K_c piccola, reazione spostata a sinistra.
- Acqua conduce elettricità.

22

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3.2 \cdot 10^{-18}$$

$$K_c \ll 1$$

Quindi $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cost} = 1000/18 = 55.56 \text{ mol/L}$

Si ingloba in K_c

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

(25 °C)

23

$$K_w = K_c [H_2O]^2$$

$$= [H_3O^+][OH^-]$$

K_w = PRODOTTO IONICO
DELL'ACQUA

24

TABELLA 15.1

Valori di K_w a temperature diverse

$T(^{\circ}C)$	K_w	pH acqua
0	0.114×10^{-14}	7.47
10	0.292×10^{-14}	7.27
20	0.681×10^{-14}	7.08
25	1.01×10^{-14}	7.00
30	1.47×10^{-14}	6.92
40	2.92×10^{-14}	6.77
50	5.47×10^{-14}	6.63
60	9.61×10^{-14}	6.51

25

Poiché in acqua pura le concentrazioni di ioni H_3O^+ (o H^+) e di ioni OH^- devono essere uguali, ponendo $x=[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$ nell'equazione precedente otteniamo:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x^2$$

Da cui:

$$x^2 = 10^{-14} \quad x = 10^{-7}$$

e quindi, in acqua pura:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

26

Una soluzione è:

neutra $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$

acida $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$

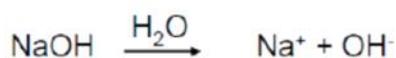
basica $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ M}$

27

ACIDI FORTI e BASI FORTI

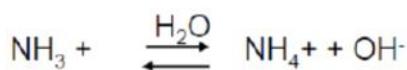
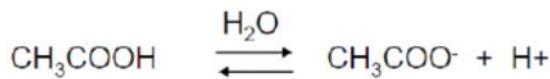


Si dissociano completamente



ACIDI DEBOLI e BASI DEBOLI

Si dissociano secondo un
equilibrio



28

ACIDI E BASI FORTI



$$[\text{HCP}] = 0.1 \text{ M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \text{ M}$$

29

La concentrazione degli ioni OH^- può essere calcolata dal prodotto di ionizzazione dell'acqua:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

sapendo che $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$ si può ricavare $[\text{OH}^-]$.

$$10^{-14} = 0,1 \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

30

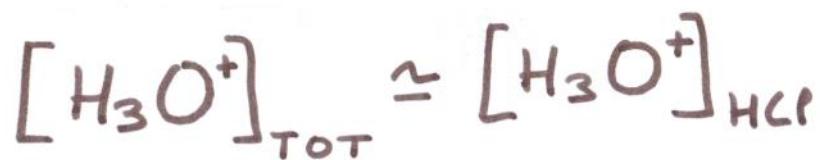
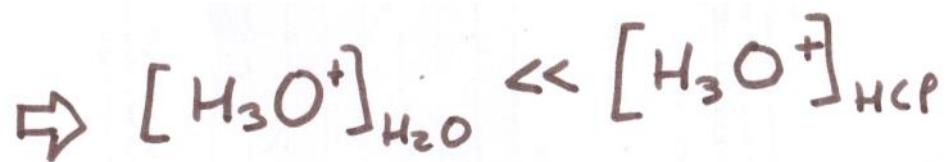
IN REALTA'

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{TOT}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HQ}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

LE CHATELIER

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-7} \text{ M}$$

31



32

Questa approssimazione vale solo per soluzioni abbastanza concentrate.

Per soluzioni molto diluite ($< 10^{-6}$ M) l'autoionizzazione dell'acqua non è più trascurabile.

L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente ed è la responsabile della presenza di ioni OH^- anche se la soluzione è fortemente acida.

33

Una base forte è caratterizzato dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni OH⁻ cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

34

Come per il caso precedente, abbiamo trascurato il contributo dell'acqua nel caso della base, ma l'autoionizzazione dell'acqua è comunque presente ed è la responsabile della presenza di ioni H⁺ anche se la soluzione è fortemente basica.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

35

Tipici acidi forti sono:

HCl	acido cloridrico
HBr	acido bromidrico
HI	acido iodidrico

H ₂ SO ₄	acido solforico
HNO ₃	acido nitrico
HClO ₄	acido perclorico

Tipiche basi forti sono gli idrossidi del gruppo IA e IIA:

LiOH	idrossido di litio
NaOH	idrossido di sodio
KOH	idrossido di potassio

Ca(OH) ₂	idrossido di calcio
Sr(OH) ₂	idrossido di stronzio
Ba(OH) ₂	idrossido di bario

36

La funzione pH

Una soluzione si definisce **acida, basica o neutra** a seconda che:

$$[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

soluzione acida

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

soluzione neutra

$$[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

soluzione basica

37

Per evitare di usare numeri molto piccoli risulta più conveniente esprimere la concentrazione di ioni H^+ in termini dei logaritmi, questo dà origine alla scala di pH definito come:

$$pH = -\log [H^+]$$

In realtà:

pH = cologaritmo della attività degli ioni idronio

Si approssima con il cologaritmo della concentrazione di ioni idronio espressa in moli/L

38

Ad esempio:

$$[H^+] = 0,1 \text{ M} \quad pH = -\log(0,1) = 1,0$$

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \quad pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

39

La definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

pH<7

soluzione acida

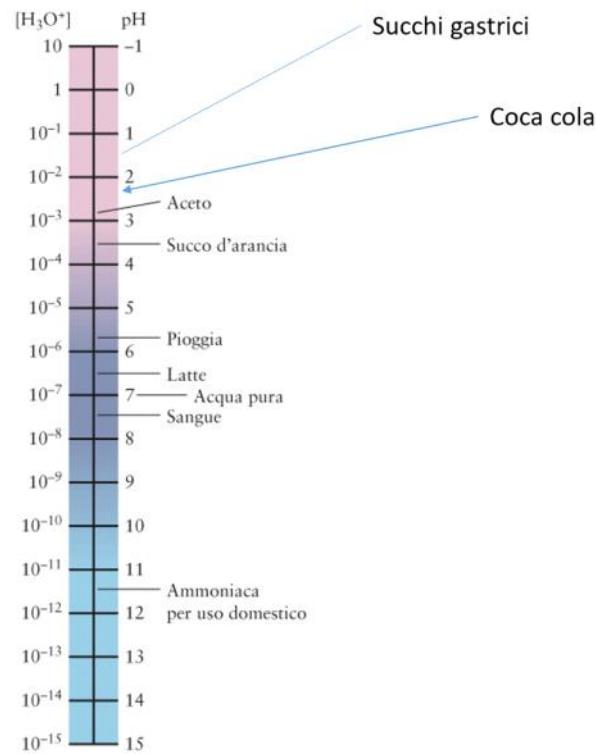
pH=7

soluzione neutra

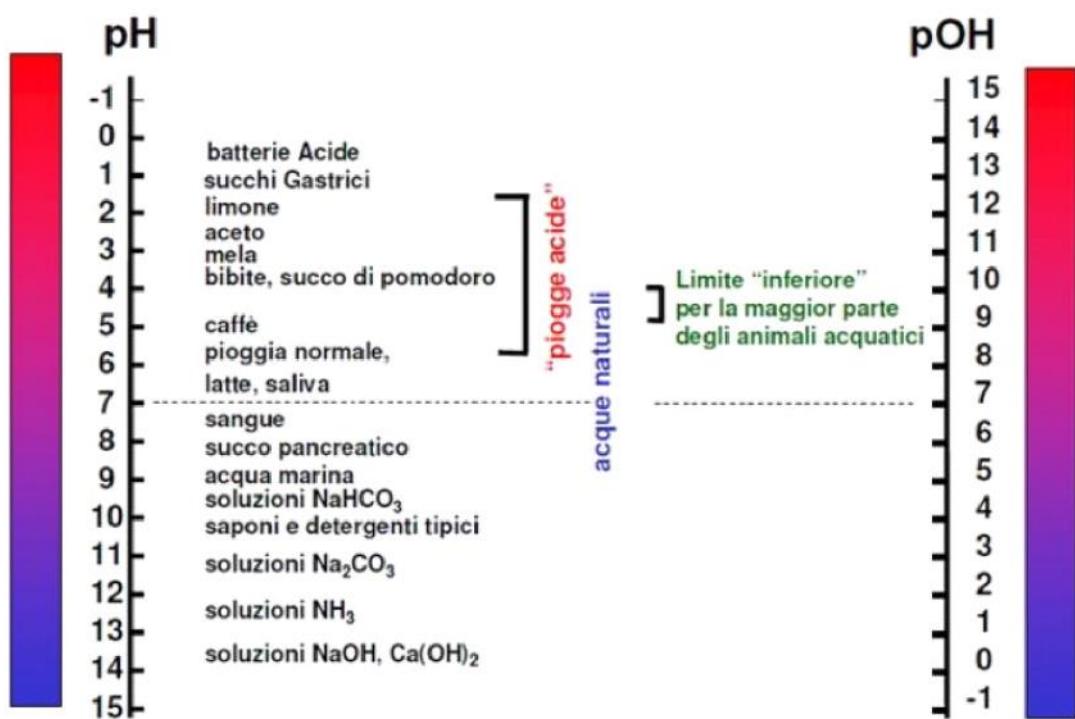
pH>7

soluzione basica

40



42



43

Si definisce anche il pOH come:

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

pH e pOH sono strettamente legati fra loro:

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

$$-\log([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -\log(10^{-14})$$

$$-\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$$

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

44

OSSERVAZIONE :

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = -\log K_w$$

$$pH + pOH = pK_w$$

$$\text{operatore } "p" = -\log_{10}$$

45

Noto il pH è possibile calcolare $[H^+]$:

$$[H^+] = \text{antilog}(-pH) = 10^{-pH}$$

Ad esempio una soluzione con $pH=3,2$ avrà

$$[H^+] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ Moli/L}$$

Analogamente per il pOH

$$[OH^-] = \text{antilog}(-pOH) = 10^{-pOH}$$

46

Acido debole

Dissociazione parziale



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

K_a=costante di ionizzazione acida

48

Costanti di ionizzazione di acidi in acqua a 25°C

Acido	HA	A ⁻	K _a	pK _a = -log (K _a)
Iodidrico	HI	I ⁻	~10 ¹¹	~-11
Bromidrico	HBr	Br ⁻	~10 ⁹	~-9
Perclorico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	~10 ⁷	~-7
Cloridrico	HCl	Cl ⁻	~10 ⁷	~-7
Clorico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	~10 ³	~-3
Solforico (1)	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	~10 ²	~-2
Nitrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	~20	~-1.3
Ione idronio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0
Iodico	HIO ₃	IO ₃ ⁻	1.6 × 10 ⁻¹	0.80
Ossalico (1)	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	5.9 × 10 ⁻²	1.23
Solforoso (1)	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.54 × 10 ⁻²	1.81
Solforico (2)	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2 × 10 ⁻²	1.92
Cloroso	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1.1 × 10 ⁻²	1.96
Fosforico (1)	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.52 × 10 ⁻³	2.12

49

Arsenico (1)	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	5.0×10^{-3}	2.30
Cloroacetico	CH_2ClCOOH	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Fluoridrico	HF	F ⁻	6.6×10^{-4}	3.18
Nitroso	HNO_2	NO_2^-	4.6×10^{-4}	3.34
Formico	HCOOH	HCOO ⁻	1.77×10^{-4}	3.75
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6.46×10^{-5}	4.19
Ossalico (2)	HC_2O_4^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.4×10^{-5}	4.19
Azotidrico	HN_3	N ₃ ⁻	1.9×10^{-5}	4.72
Acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	1.76×10^{-5}	4.75
Propionico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	1.34×10^{-5}	4.87
Ione piridinio	$\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5.6×10^{-6}	5.25
Carbonico (1)	H_2CO_3	HCO_3^-	4.3×10^{-7}	6.37
Solforoso (2)	HSO_3^-	SO_3^{2-}	1.02×10^{-7}	6.91
Arsenico (2)	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}	9.3×10^{-8}	7.03
Solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	9.1×10^{-8}	7.04
Fosforico (2)	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	6.23×10^{-8}	7.21
Ipocloroso	HClO	ClO ⁻	3.0×10^{-8}	7.53
Cianidrico	HCN	CN ⁻	6.17×10^{-10}	9.21
Ione ammonio	NH_4^+	NH ₃	5.6×10^{-10}	9.25

50

Carbonico (2)	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.8×10^{-11}	10.32
Arsenico (3)	HAsO_4^{2-}	AsO_4^{3-}	3.0×10^{-12}	11.53
Perossido di idrogeno	H_2O_2	HO_2^-	2.4×10^{-12}	11.62
Fosforico (3)	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	2.2×10^{-13}	12.67
Acqua	H_2O	OH ⁻	1.0×10^{-14}	14.00

(1), (2) e (3) indicano, rispettivamente, la prima, seconda e terza costante di ionizzazione.

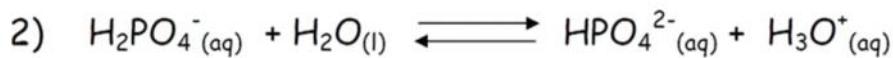
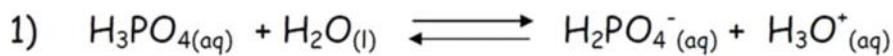
51

Acidi poliprotici

Sono in grado di cedere 2 o più protoni



52



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad pK_{a1}=2.16$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad pK_{a2}=7.21$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}]} \quad pK_{a3}=12.32$$

NOTA: il valore delle K_a successive diminuisce al crescere del numero di protoni ceduti dall'acido

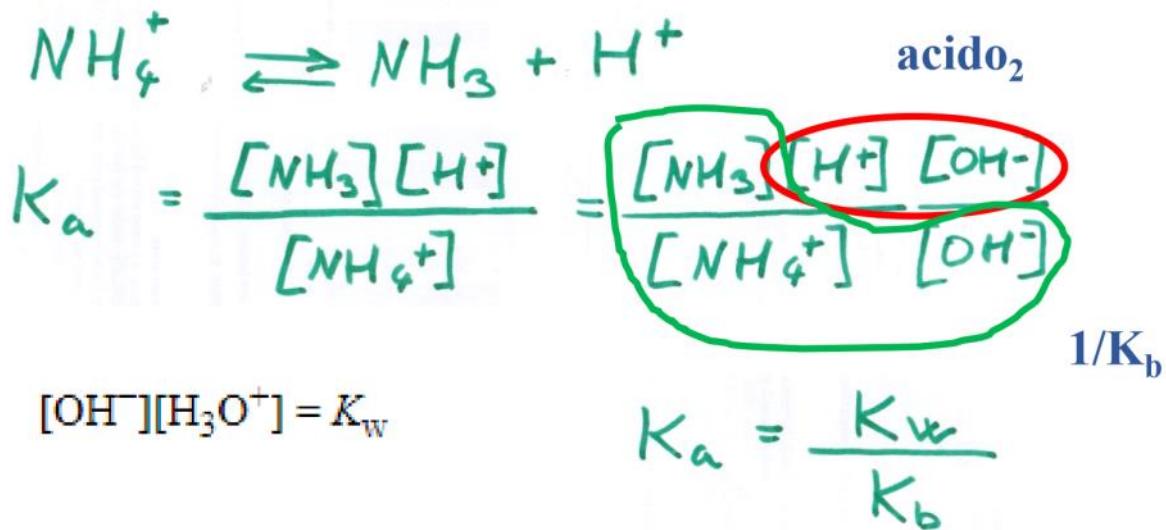
53

La forza di una base è inversamente correlata alla forza del suo acido coniugato.



$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad \text{Base}_2$$

54

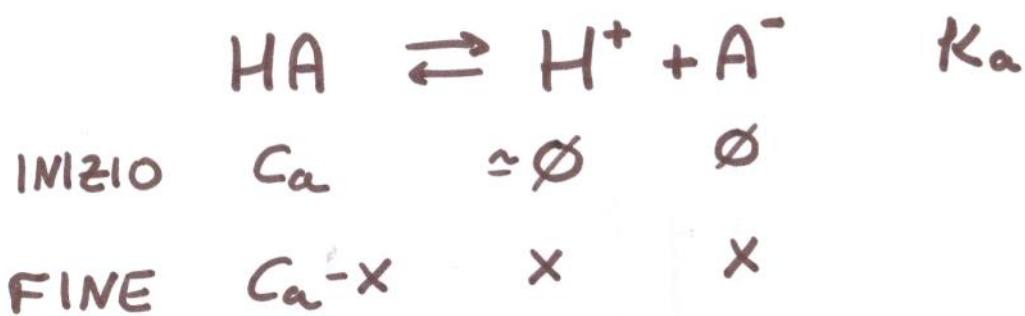


$$K_w = K_a K_b$$

$$\text{p}K_w = \text{p}K_a + \text{p}K_b$$

55

Acido debole (calcolo del pH)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_a - x}$$

56

$$\text{Se } K_a \ll 1 \rightarrow x \ll C_a$$

$$C_a - x \approx C_a$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C_a - x} = \frac{x^2}{C_a}$$

$$[\text{H}^+] = \left[K_a C_a \right]^{\frac{1}{2}}$$

57

$$E_s \quad K_a = 1.4 * 10^{-5}$$

$$C_a = 0.1 \text{ M}$$

$$[H^+] = [K_a C_a]^{1/2} = [1.4 * 10^{-5}]^{1/2} \\ = 1.2 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$1.2 * 10^{-3} \ll 0.1 \Rightarrow \text{OK } x \ll C_a$$

58

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[H^+] = x = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Mole/L} \quad pH = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[A^-] = x = 1,2 \times 10^{-3} \text{ Mole/L}$$

$$[HA] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10 \text{ Mole/L}$$

59

Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente. Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

60

In generale per un acido debole l'approssimazione $\ll [\text{HA}]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [\text{HA}]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2-10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni H^+ può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HA}]_0}$$

61

BASE DEBOLE



$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

62

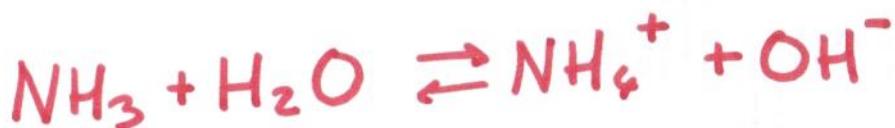
OPPURE BASE = B



$$K'_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

$$K_b = K'_b[H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ESEMPIO



63



INIZIO	C_b	\emptyset	$\approx \emptyset$
FINE	$C_b - x$	x	x

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{x^2}{C_b - x} \approx \frac{x^2}{C_b}$$

$$x = [OH^-] = [K_b C_b]^{1/2}$$

64

In generale per una base debole l'approssimazione $x \ll [B]_0$ che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$K_b \ll [B]_0$ almeno di un fattore $10^2 - 10^3$

In questi casi la concentrazione di ioni OH^- può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

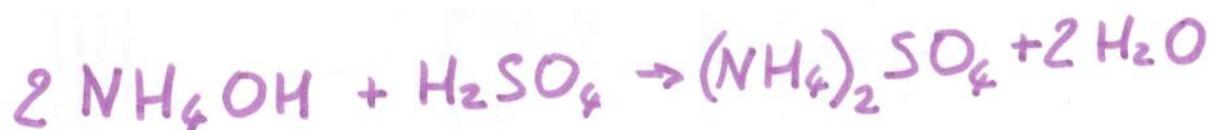
65

Soluzioni di sali in acqua

Un sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di un acido e di una base in soluzione acquosa.



BASE ACIDO SALE



66

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



67

Sali che derivano da acido e base forte

Esempio



Gli ioni sodio e cloro restano come tali in soluzione.

Soluzione neutra pH=7

68

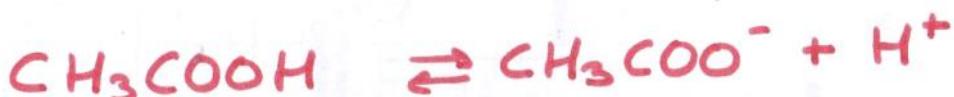
Sali che derivano da almeno un costituente debole (acido o base)

1) Sale formato da acido debole + base forte

ESEMPIO



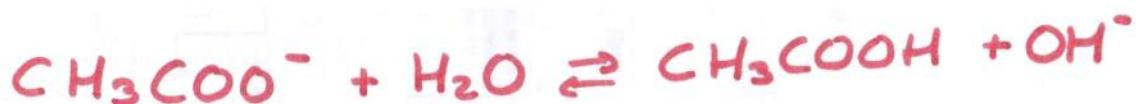
Lo ione CH_3COO^- deve soddisfare l'equilibrio di dissociazione dell'acido debole.



Ma la soluzione non contiene acido acetico

69

Quindi CH_3COO^- si comporta da base, ovvero si associa con acqua per ripristinare la presenza di acido debole.



Si liberano ioni OH^-

Soluzione complessivamente basica.

Idrolisi basica da sale di acido debole e base forte.

70



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \cdot [\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_a}$$

71

$$K_w \ll K_a \Rightarrow K_w/K_a \ll 1$$



$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_s$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{C_s K_w}{K_a}}$$

72

Sali che derivano da almeno un costituente debole (acido o base)

2) Sale formato da acido forte + base debole

ESEMPIO



Lo ione NH_4^+ deve soddisfare l'equilibrio di dissociazione della base debole.



Ma la soluzione non contiene ammoniaca

73

Quindi NH_4^+ si comporta da acido, ovvero si associa con acqua per ripristinare la presenza di base debole.



Si liberano ioni H^+

Soluzione complessivamente acida.

Idrolisi acida da sale di acido forte e base debole.

74



$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

$$= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} * \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{} = \frac{K_w}{K_b}$$

75

$$K_w \ll K_b \Rightarrow K_w/K_b \ll 1$$



$$K = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] \approx [\text{H}^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] \approx C_s$$

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_s}$$

$$[\text{H}^+] = \left[\frac{C_s K_w}{K_b} \right]^{1/2}$$

6

Sali che derivano da almeno un costituente debole (acido o base)

3) Sale formato da acido debole + base debole

Se entrambi gli ioni del sale sono i coniugati di una acido e di una base debole, la soluzione risulterà acida o basica a seconda se lo ione acido è più forte di quello basico (la base coniugata del catione è più debole dell'acido coniugato dell'anione) o viceversa.

77

sale da acido forte-base forte	neutra
--------------------------------	--------

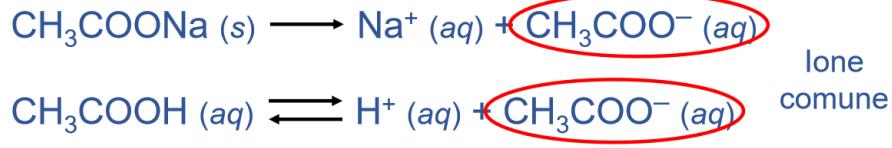
sale da acido forte-base debole	acida
sale da acido debole-base forte	basica
sale da acido debole-base debole	$\left\{ \begin{array}{l} \text{acida se } K_a > K_b \\ \text{basica se } K_b > K_a \end{array} \right.$

78

L'effetto dello ione comune è lo spostamento dell'equilibrio determinato dall'aggiunta di un composto che presenta uno ione comune con la sostanza disciolta.

La presenza di uno ione comune **riduce** la ionizzazione di un acido debole o di una base debole.

Esempio: miscela di CH_3COONa (elettrolita forte) e CH_3COOH (acido debole).



79

Soluzioni di più sostanze acido-base

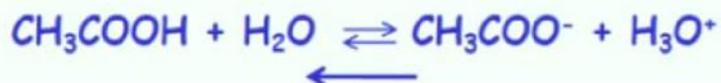
Soluzione acido forte-acido debole

Es: acido cloridrico e acido acetico in acqua

In soluzione l'acido forte è completamente dissociato, indipendentemente dalla presenza dell'acido debole:



L'equilibrio che coinvolge l'acido debole invece, già fortemente spostato verso l'acido indissociato, visto l'aumento della concentrazione di ioni H_3O^+ , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello **ione comune**).



80

Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di acido forte rispetto all'acido debole, si può pensare che la quantità di H_3O^+ nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione del solo acido forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questo fosse presente in soluzione.

81

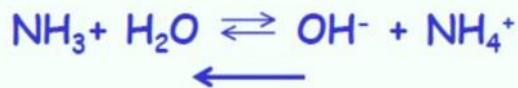
Soluzione base forte-base debole

Esempio: idrossido di sodio e ammoniaca acetico in acqua

In soluzione la base forte è completamente dissociata, indipendentemente dalla presenza della base debole:



L'equilibrio che coinvolge la base debole invece, già fortemente spostato verso la base indissociata, visto l'aumento della concentrazione di ioni OH^- , per il principio di Le Chatelier sarà ancora più spostato verso i reagenti (effetto dello ione comune).



82

Di conseguenza, a meno di non avere concentrazioni molto piccole di base forte rispetto alla base debole, si può pensare che la quantità di OH^- nella soluzione finale derivi tutta dalla dissociazione della sola base forte e il pH della soluzione si calcola come se solo questa fosse presente in soluzione.

83

ACIDO (BASE) FORTE
MOLTO DILUITO

$$\Leftrightarrow [HA] = 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H^+] = 10^{-8} \quad pH = 8 \quad ?? \\ \text{BASICO}$$

AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA
NON E` TRASCURABILE !!

84

$$[H^+]_{\text{TOT}} = [H^+]_{\text{HA}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}} \\ = 10^{-8} + x$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = (10^{-8} + x)x = 10^{-14}$$

$$\text{In GENERALE : } K_w = (C_A + x)x$$

85

$$K_w = C_A \cdot x + x^2$$

$$x = \frac{-C_A + \sqrt{C_A^2 + 4 K_w}}{2}$$

$$x = 9.51 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[H^+] = C_A + x = 1.051 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.98$$

86

Soluzioni Tampone

Un tampone è una soluzione che varia in maniera trascurabile il proprio pH in seguito all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte.

Se ad un litro di acqua pura vengono aggiunte 0,01 moli di HCl il pH varia da 7 a 2 ($\text{pH} = -\log(0,01) = 2,0$), ovvero di 5 unità. L'aggiunta della stessa quantità di HCl ad un litro di soluzione tampone può far variare il pH di circa 0,1 unità.

Per questo motivo le soluzioni tampone sono molto importanti, anche a livello biologico. Per esempio il sangue è una soluzione tampone ed ha un pH di circa 7,4 e la sua funzione di trasportatore di ossigeno risulterebbe compromessa se tale valore dovesse variare.

87

I tamponi possono essere costituiti da:

- un acido debole e la sua base coniugata (es. HCN/CN⁻)
- una base debole e il suo acido coniugato (es. NH₃/NH₄⁺)

Una soluzione tampone contiene quindi una coppia acido-base coniugata cioè un acido e la sua base coniugata in equilibrio fra di loro. All'aggiunta di un acido o di una base forte l'equilibrio si sposta dalla parte della base o dell'acido deboli che costituiscono il tampone "assorbendo" così l'eccesso di ioni H⁺ o di OH⁻.

88

Una **soluzione tampone** è una soluzione di:

- Un acido debole e un suo sale con base forte

Esempio: CH₃COOH e CH₃COONa

- Una base debole ed un suo sale con acido forte

Esempio: NH₃ e NH₄Cl

Entrambi devono essere presenti!

89

ESEMPIO CN^- HCN
AGGIUNTA ACIDO FORTE (H^+)



$$K = 1/K_a = \frac{1}{4.9 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^9$$

$K \gg 1$ EQUILIBRIO SPOSTATO A DX

TUTTI GLI IONI H^+ AGGIUNTI
SONO CONSUMATI DA CN^-

90

AGGIUNTA BASE FORTE (OH^-)



$$K = \frac{[CN^-]}{[HCN][OH^-]} = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN][OH^-][H^+]}$$
$$= \frac{K_a}{K_w} = \frac{4.9 \times 10^{-10}}{10^{-14}} = 4.9 \times 10^4$$

$K \gg 1$ GLI IONI OH^- SONO
CONSUMATI DA HCN

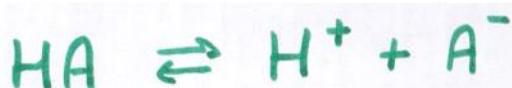
91

Ovviamente il tampone funziona bene fino a quando le quantità di acido o base forte aggiunti rimangono inferiori alle quantità di acido e base coniugata presenti. A questo proposito si parla di **potere tampone** intendendo la quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.

È anche importante il rapporto fra le quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone. Queste devono essere paragonabili (il rapporto deve essere circa 1 e può differire al massimo per un fattore 10) affinchè la soluzione non perda il suo potere tampone.

92

pH di una soluzione tampone



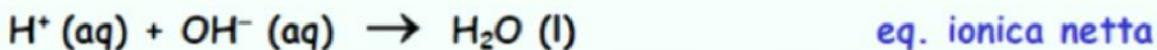
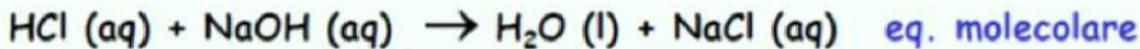
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx \frac{K_a [\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0} = \frac{K_a C_a}{C_s}$$

93

SOLUZIONI ACIDO FORTE - BASE FORTE

Acido forte e base forte in acqua reagiscono secondo la nota reazione di neutralizzazione. La reazione è completamente spostata verso i prodotti:



94

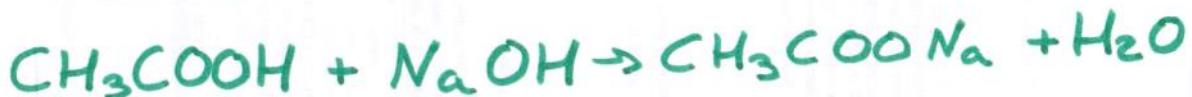
Il pH finale della soluzione dipende dalle quantità relative di acido e di base. Se il numero di moli (o la concentrazione) di acido e di base sono le stesse entrambi i reagenti si consumano completamente e la soluzione risultante è neutra.

Altrimenti la sostanza presente in quantità minore (come numero di moli) reagirà completamente (reagente limitante) per neutralizzare un uguale numero di moli dell'altro componente e le moli in eccesso di quest'ultimo determineranno il pH.

95

SOLUZIONI $\left\{ \begin{array}{l} \text{ACIDO} \\ \text{DEBOLE} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{BASE} \\ \text{FORTE} \end{array} \right\}$

ESEMPIO



3 POSSIBILI CASI

1) MOLI $\text{CH}_3\text{COOH} >$ MOLI NaOH

2) MOLI $\text{CH}_3\text{COOH} =$ MOLI NaOH

3) MOLI $\text{CH}_3\text{COOH} <$ MOLI NaOH

96

1) MOLI $\text{CH}_3\text{COOH} >$ MOLI NaOH



NaOH ESAURITO

RESTANO CH_3COOH

CH_3COONa

TAMPONE

97

2) MOLI CH_3COOH = MOLI NaOH



CH_3COOH , NaOH ESAURITI

RESTA CH_3COONa

IDROLISI BASICA

98

3) MOLI CH_3COOH < MOLI NaOH



CH_3COOH ESAURITO

RESTANO CH_3COONa
 NaOH

BASE FORTE

99

Soluzione rigorosa di equilibri multipli

ESEMPIO H_2CO_3 c_a



Specie coinvolte:



5 INCognite

100

SERVONO 5 EQUAZIONI

$$1) \quad K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$2) \quad K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

$$3) \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

4) BILANCIO DI MASSA

$$c_a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

5) BILANCIO DI CARICA

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] * 2 + [\text{HCO}_3^-]$$

101



Equilibri di solubilità

I sali possono essere più o meno solubili in acqua.

Si parla di sali solubili o insolubili a seconda che l'equilibrio di solubilità sia spostato verso destra o sinistra rispettivamente.



Esempio:

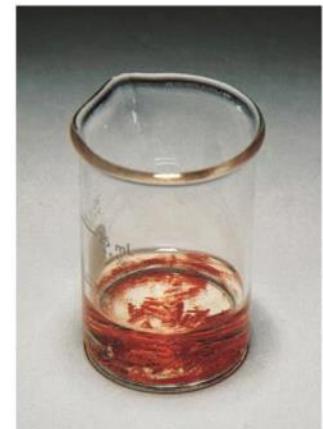
SOLUBILITÀ

Concentrazione massima che si può ottenere quando un soluto viene sciolto in un dato solvente ad una certa temperatura.

Solubilità di NaCl in acqua è di circa 300 g/l;

Solubilità di AgCl in acqua è di circa 1,5 mg/l

Quando si raggiunge tale valore la **soluzione** si dice **satura** ➔ se si aggiunge ancora soluto esso formerà un corpo di fondo separato (**equilibrio eterogeneo**)



Solubilità è anche la concentrazione della soluzione in presenza di un corpo di fondo

FATTORI che INFLUENZANO la SOLUBILITA'

➤ Natura del soluto

➤ Solvente

➤ Temperatura

➤ Ione estraneo

➤ Ione a comune

Solubilita' dei SALI e temperatura

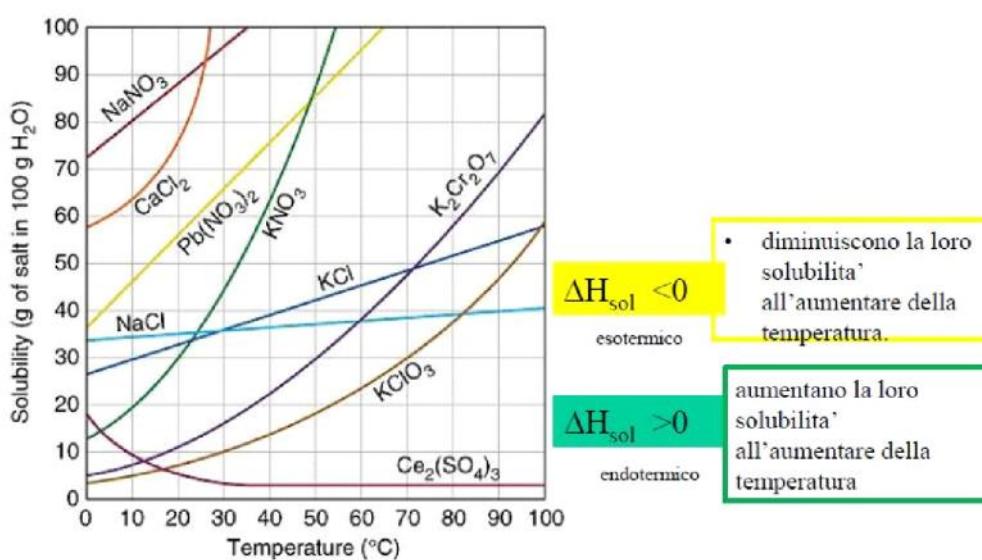


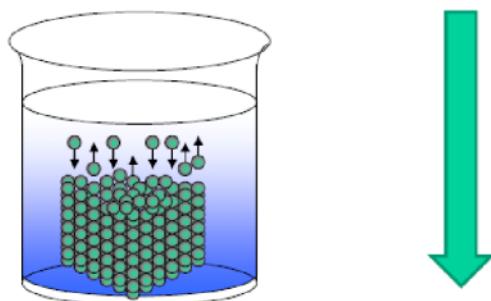
TABELLA 16.1

Solubilità di solidi ionici in acqua

Anione	Solubile [†]	Poco solubile	Insolubile
NO_3^- (nitrati)	Tutti	—	—
CH_3COO^- (acetati)	La maggior parte	—	$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
ClO_3^- (clorati)	Tutti	—	—
ClO_4^- (perclorati)	La maggior parte	KClO_4	—
F^- (fluoruri)	Gruppo I, AgF , BeF_2	SrF_2 , BaF_2 , PbF_2	MgF_2 , CaF_2
Cl^- (cloruri)	La maggior parte	PbCl_2	AgCl , Hg_2Cl_2
Br^- (bromuri)	La maggior parte	PbBr_2 , HgBr_2	AgBr , Hg_2Br_2
I^- (ioduri)	La maggior parte	—	AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , HgI_2
SO_4^{2-} (solfati)	La maggior parte	CaSO_4 , Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4	SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4
S^{2-} (solfuri)	Gruppo I e II, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	—	La maggior parte
CO_3^{2-} (carbonati)	Gruppo I, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—	La maggior parte
SO_3^{2-} (solfiti)	Gruppo I, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	—	La maggior parte
PO_4^{3-} (fosfati)	Gruppo I, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	—	La maggior parte
OH^- (idrossidi)	Gruppo I, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	La maggior parte

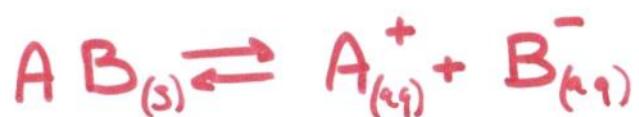
[†]Vengono definiti solubili i composti che si sciogliono nella misura di 10 o più grammi per litro; poco solubili quelli che si sciogliono nella misura di 0.1-10 g per litro; insolubili quelli di cui disciolgono meno di 0.1 g per litro a temperatura ambiente.

Prodotto di solubilità (Kps) per i sali poco solubili



Equilibrio dinamico in una soluzione satura

Consideriamo il generico sale AB poco solubile:



In presenza di un corpo di fondo:

$$K_{ps} = [A^+] [B^-]$$

Come era nel caso delle reazioni chimiche, le fasi solide non entrano nella espressione della costante di equilibrio.

K_{ps} = prodotto di solubilità

Adimensionale (concentrazioni in moli/L)

$$K_{ps} = \frac{[A^+]}{[A^+]^\circ} \frac{[B^-]}{[B^-]^\circ}$$

Funzione di T

$$[A^+][B^-] < K_{ps}$$

NO CORPO DI FONDO

Se non c'è corpo di fondo, cioè se la soluzione non è satura, allora il prodotto delle concentrazioni degli ioni non è vincolato dall'espressione del prodotto di solubilità

$$[A^+][B^-] > K_{ps}$$

PRECIPITA CORPO DI FONDO

$$[A^+][B^-] = K_{ps}$$

EQUILIBRIO SOLUZIONE SATURA



$$K_{ps} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$



$$K_{ps} = [AP^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3$$

Solubilità e K_{ps}

Solubilità (S)

Quantità (moli, g) di solido che si discioglie in un litro di soluzione



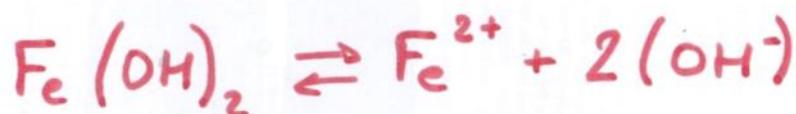
S = SOLUBILITÀ

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

$$K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-10} \quad S = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} Fe(OH)_2 = 1.6 \cdot 10^{-14}$$



$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

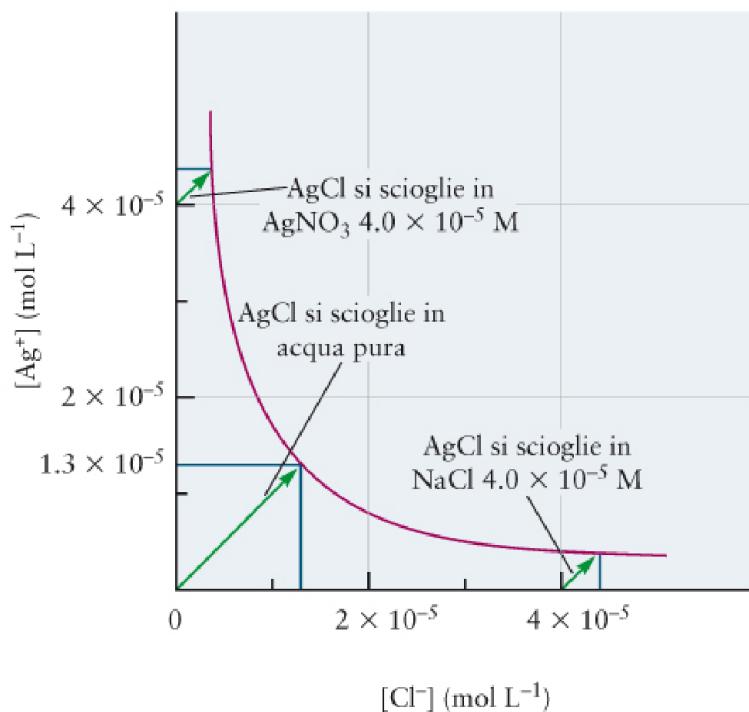
$$S = \left[K_{ps}/4 \right]^{1/3} = 1.6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Effetto dello ione comune

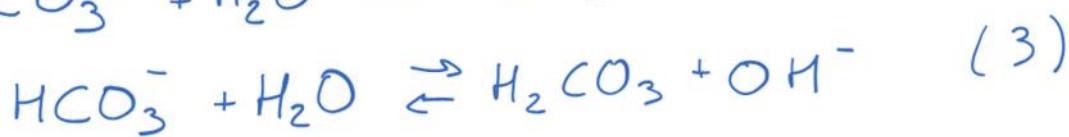
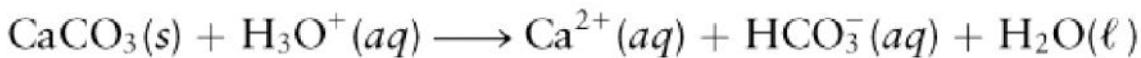


$$Q = [Ag^+] [Cl^-] > K_{ps}$$

PRECIPITA $AgCl$



Effetti del pH sulla solubilità



Le chiatelier \rightarrow equilibri 2 e 3 vs $\text{d} \times$
quindi scomparsa $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow$

Le chiatelier \rightarrow equilibrio (1) vs $\text{d} \times$

Esercizi 12

20 lezione

giovedì 3 dicembre 2020 16:04

Esercizi



Elettrochimica

1

Ossidoriduzioni:

**Scambio di elettroni = passaggio di corrente
elettrica**

Elettrochimica:

interconversione energia elettrica - energia chimica

2

Reazione in soluzione

Separazione della ossidazione dalla riduzione

Elettroni veicolati in un circuito esterno



*celle galvaniche
o voltaiche (pile).*

Trasformazione di energia chimica in energia elettrica.

3

Oppure:
Energia elettrica usata per forzare una redox non spontanea.

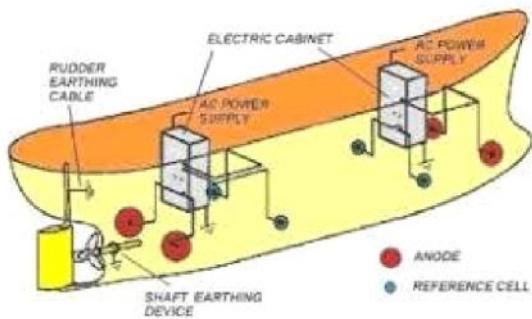


Cella elettrochimica

Trasformazione di energia elettrica in
energia chimica

4

applicazioni



PLACCatura
DELL'ELETTRONICA
CON L'ARGENTO

5

Conduttori di corrente

Metalli: flusso di cariche (elettroni) che si muovono al loro interno, senza che avvenga alcuna reazione chimica né trasporto di materia (conduttori di prima classe).

Il passaggio di corrente nei metalli avviene quando si applica una tensione, cioè una differenza di potenziale (E).

E è legata alla corrente (I) dalla legge di Ohm:

$$E = R \cdot I$$

Dove R è la resistenza (Ohm) del conduttore.

6

**Soluzioni elettrolitiche o composti ionici fusi
(conduttori di seconda classe).**

In questo caso il passaggio di corrente è affidato agli ioni per cui vi è trasporto di materia e possono avvenire trasformazioni chimiche.

7

Unità di misura elettriche

Carica

L'unità di misura è il Coulomb.

La più piccola carica è quella dell'elettrone, che vale $1.602 \cdot 10^{-19}$ C.

Moltiplicando per il numero di Avogadro si ottiene il Faraday.

$1\text{ F} = 96485.34\text{ C/mole.}$

8

Intensità di corrente (I)

$$I = q/t$$

Dove q è la carica che passa nel conduttore, quindi l'intensità di corrente è la carica per unità di tempo e si misura in Ampere.

1 Ampere è la corrente corrispondente ad 1 C/s.

9

Resistenza

L'unità di misura è l'Ohm.

Potenziale

(differenza di potenziale, forza elettromotrice)

Si misura in Volt.

1 Volt è la ddp necessaria per far fluire la corrente di 1 A attraverso la resistenza di 1 Ohm.

10

Potenza

Moltiplicando la corrente in Ampere per la tensione in Volt, si ottiene la potenza in watt.

$$W = I \cdot E$$

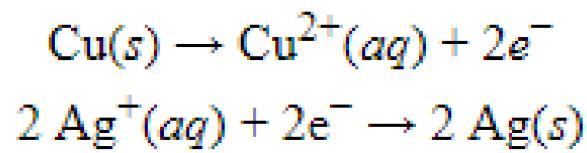
Lavoro elettrico

$$L = W \cdot t = I \cdot E \cdot t$$

11

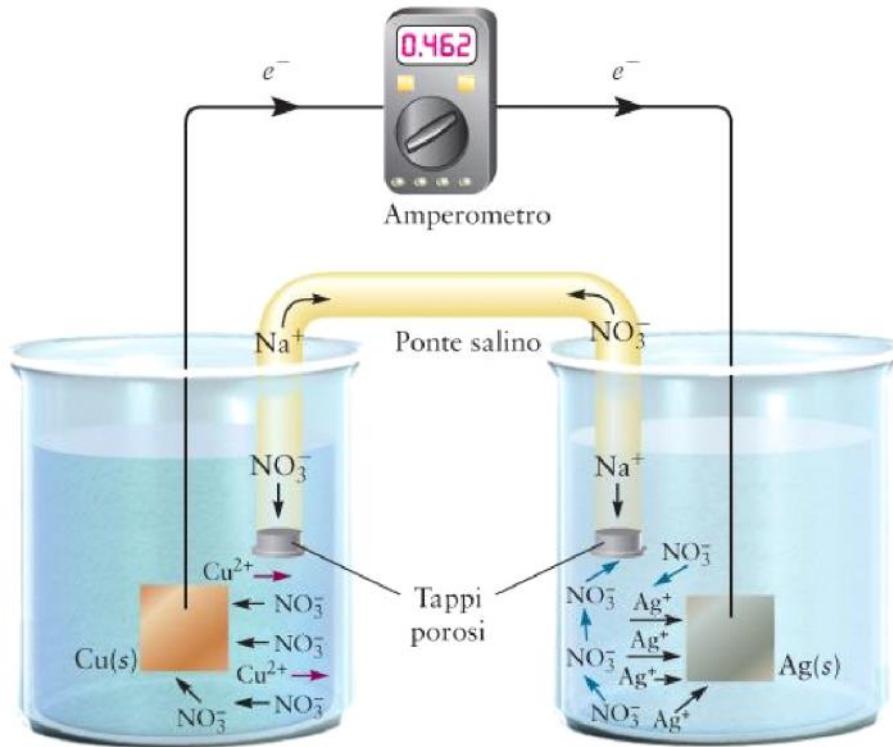
Celle Galvaniche $\stackrel{\text{def}}{=}$ Pile

Si consideri la seguente reazione spontanea



Il rame si ossida
L'argento si riduce

12



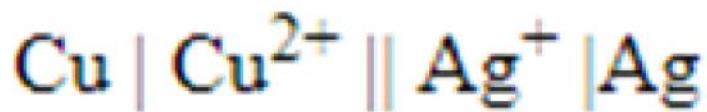
13

Anodo \rightarrow ossidazione

Catodo \rightarrow riduzione

14

Notazione



- Linea verticale = interfaccia fra due fasi
- Doppia linea = ponte salino
- Ossidazione a sinistra (anodo)
- Riduzione a destra (catodo)
- Specie in soluzione acquosa di fianco alla doppia linea

15

Celle elettrolitiche

La reazione inversa rispetto a quella che avviene in una cella galvanica è non spontanea.

Il verso di reazione può essere invertito se si applica una forza esterna (generatore di corrente) che faccia aumentare l'energia potenziale elettrostatica degli elettroni al catodo fino ad un valore superiore rispetto a quello dell'anodo.

17

Si inverte il flusso di elettroni e le specie che venivano ridotte durante il funzionamento da cella galvanica diventano quelle che si ossidano (e viceversa).

L'anodo diventa catodo e viceversa.

18

Le leggi di Faraday

Correlazione fra quantità di sostanza che si produce agli elettrodi e quantità totale di elettricità che passa nel circuito.

19

Prima legge di Faraday

la quantità di sostanza che viene ossidata o ridotta (o quantità di sostanza che si scarica) a un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità passata.

20

$$W = w_e Q = w_e I t$$

W - quantità in grammi di sostanza scaricata all'elettrodo
w_e – massa equivalente = quantità di sostanza separata (ossidata o ridotta) da 1 C di elettricità.

Q - quantità di carica in Coulomb (C)

I - Intensità di corrente in ampere (A)

t - tempo in secondi (s) (1A=1C/1s)

21

Seconda legge di Faraday

Una stessa quantità di elettricità separa da elettroliti diversi quantità di sostanza corrispondenti alla loro massa equivalente.

22

Se p. es. 96500 C (1 Faraday) passano attraverso 3 soluzioni contenenti rispettivamente

Ag^+ , Cu^{2+} e Al^{3+}

da tali soluzioni si separano:

1 mole di argento (107,9 g)

$\frac{1}{2}$ mole di rame ($63,5/2=31,6$ g)

$\frac{1}{3}$ di moli di alluminio ($27/3= 9$ g)

23

La prima e seconda legge di Faraday possono esprimersi in una legge unica:

$$w = \eta \frac{M}{zF} It = \eta \frac{M}{z} \frac{It}{F}$$

Dove

$\eta \leq 1$	rendimento di corrente
M	massa molare (g/mol)
z	numero di elettroni messi in gioco
M/z	grammi equivalenti = we
It	carica elettrica passata al tempo t
It/F	moli di elettroni coinvolti

24

Lavoro elettrico e lavoro chimico

la differenza di potenziale (ddp) misura la capacità della cella di far fluire gli elettroni nel circuito esterno.

Una reazione che ha molta tendenza ad avvenire genera una grande ddp, mentre una che ha poca tendenza ad avvenire genera una piccola ddp.

Man mano che la reazione procede, la ddp diminuisce sino a diventare nulla all'equilibrio.

25

La differenza di potenziale esistente fra i due elettrodi della pila quando questa non eroga corrente (si dice a circuito aperto) si chiama forza elettromotrice (f.e.m.) o tensione o potenziale di cella e viene indicata con E.

26

La f.e.m. è la massima ddp che si può stabilire fra i due elettrodi.

Quando si chiude il circuito, si ha passaggio di corrente, con erogazione di una certa quantità di energia elettrica e si misura una differenza di potenziale minore di quella massima ottenibile.

27

In altri termini, durante il funzionamento parte dell'energia svolta viene inevitabilmente dissipata sotto forma di calore anziché lavoro.

28

La relazione fra massimo lavoro elettrico ottenibile, carica trasferita e f.e.m. è la seguente:

$$\begin{aligned}-W_{\max} &= \text{carica} * \text{fem} \\ &= z * F * E\end{aligned}$$

Valida solo se la cella galvanica funziona reversibilmente.

29

Nelle celle galvaniche in cui la pila eroga corrente e produce lavoro elettrico, il processo è spontaneo e quindi avviene con diminuzione dell'energia libera di Gibbs del sistema.

Si può dimostrare che la diminuzione di G è uguale al lavoro massimo ottenibile:

$$-W_{\max} = -\Delta G$$

30

Quindi, essendo $-W_{\max} = zFE$, si ha l'importante relazione fra lavoro chimico ed elettrico:

$$-\Delta G = zFE = nFE$$

$$-W_{el} = zFE = nFE$$

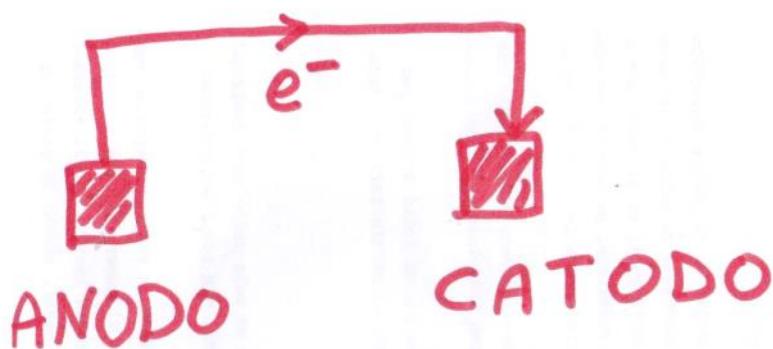
31

In realtà E rappresenta una differenza di potenziale, per cui meglio scrivere:

$$\Delta G = -zF\Delta E_{cella}$$

$$W_{el} = -zF\Delta E_{cella}$$

32



$$\Delta E_{cella} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

33

Osservazione:

$\Delta E_{cella} > 0$ nelle celle galvaniche (pile)

$\Delta E_{cella} < 0$ nelle celle elettrolitiche

$$\Delta G = -zF\Delta E_{cella}$$

$$W_{el} = -zF\Delta E_{cella}$$

34

Potenziali di elettrodo standard

Se tutte le sostanze che partecipano alla reazione si trovano in condizioni standard, la fem viene indicata con E° e vale la relazione:

$$\Delta G^\circ = -zF\Delta E^\circ_{cella}$$

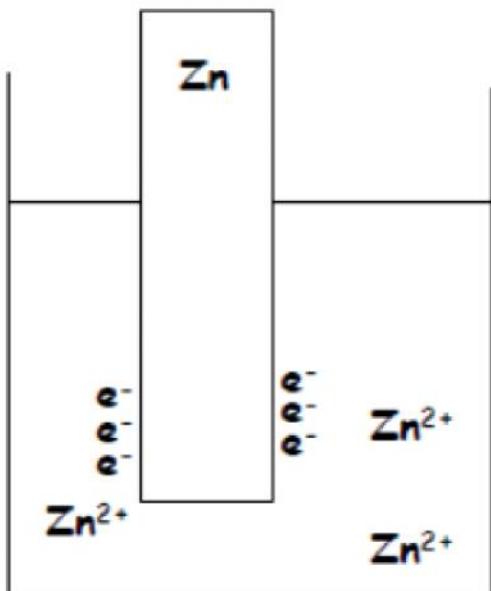
35



Possiamo prevedere chi sarà a ridursi e chi ad ossidarsi?

Per rispondere occorre il potenziale di riduzione dei 2 elettrodi.

36



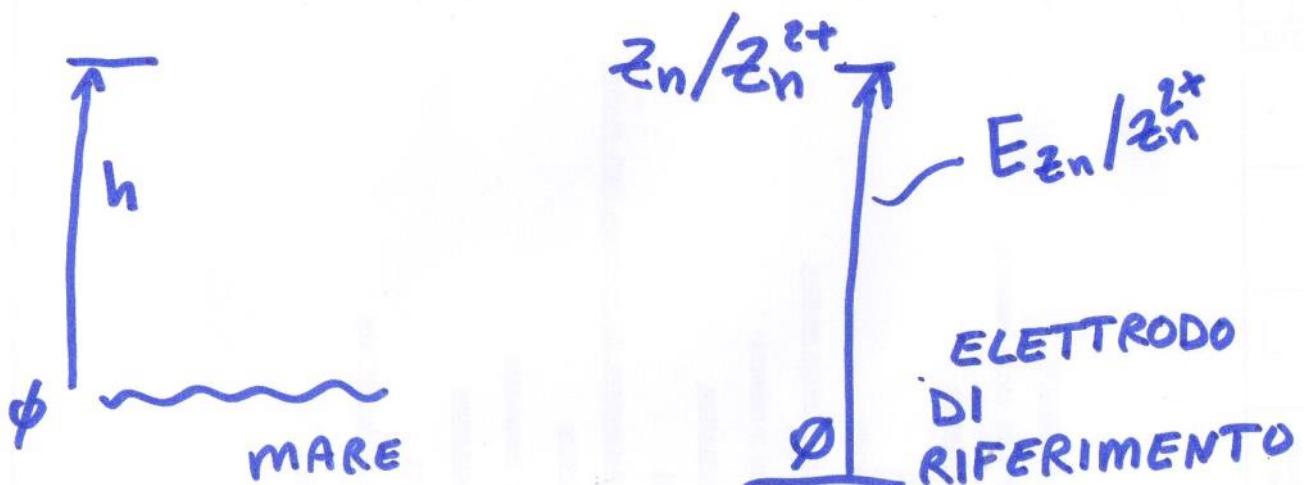
Si stabilisce una ddp fra lamina e soluzione.

37

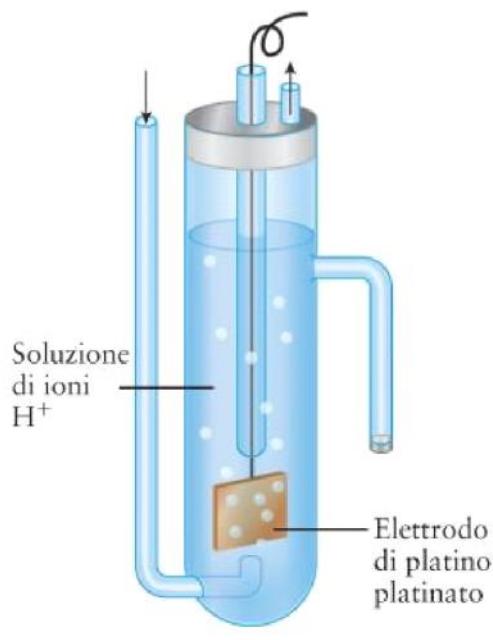
Questa ddp non è misurabile sperimentalmente.

Quindi, per valutare il potenziale di elettrodo è necessario scegliere un elettrodo di riferimento al quale viene attribuito un potenziale di riduzione in condizioni standard uguale a 0 volt.

38



39



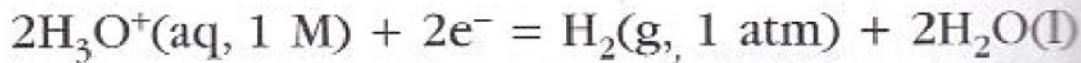
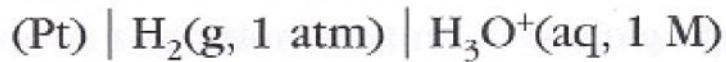
SHE

$$[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$$

$$P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$$

Elettrodo standard ad idrogeno

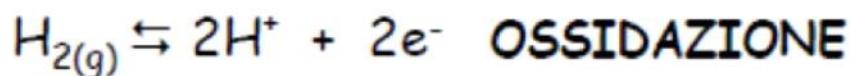
40



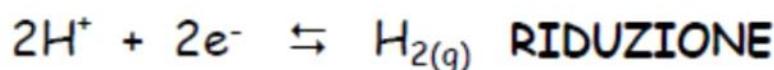
$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$$

41

Questa cella può lavorare da ANODO ed, in questo caso, abbiamo l'ossidazione dell'idrogeno gassoso a ioni H⁺



Oppure la cella può lavorare da CATODO ed, in questo secondo caso, abbiamo la riduzione degli ioni H⁺ ad idrogeno gassoso.



42

PILA DANIELL



43

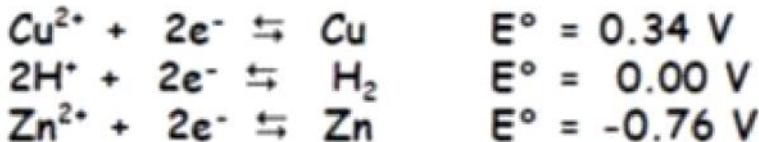
POTENZIALI STANDARD DI ALCUNE SEMIREAZIONI DI RIDUZIONE

(stato standard: T = 298,15 K, C = 1 mol dm⁻³, P = 1 atm)

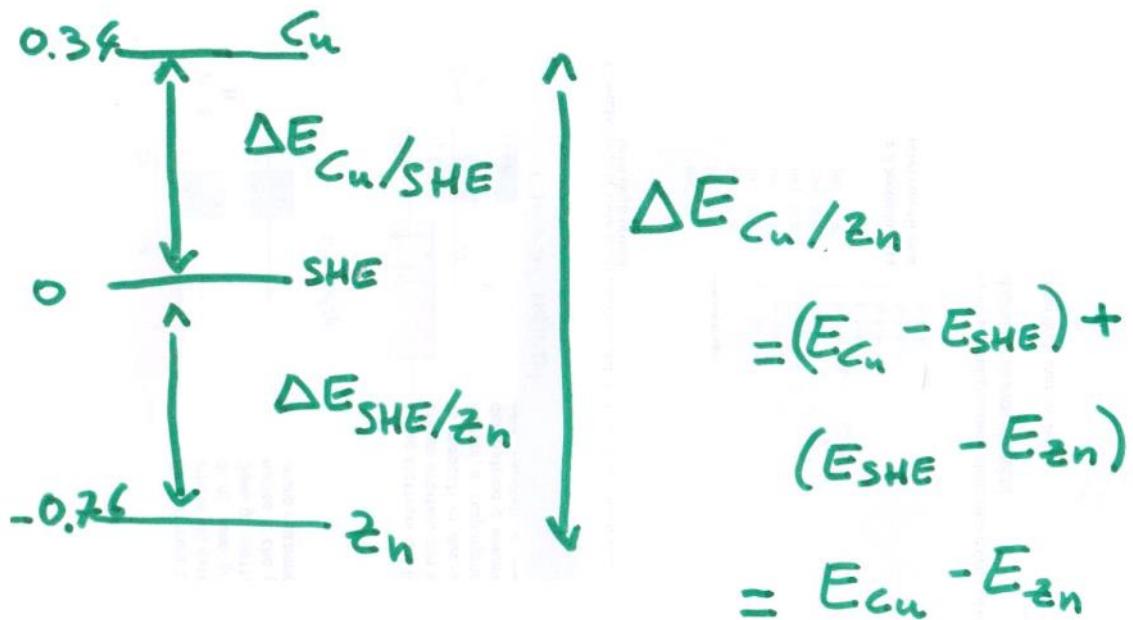
(le semireazioni di riduzione sono ordinate in base al valore crescente di E°)

SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE	E° (volt)	SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE	E° (volt)
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,0401	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	0,5355
K ⁺ + e ⁻ → K	-2,931	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ → MnO ₄ ²⁻	0,558
Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,868	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ + 4OH ⁻	0,595
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → Br ⁻ + 6OH ⁻	0,61
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,372	ClO ₅ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 6OH ⁻	0,62
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,662	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0,695
Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,185	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,771
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → SO ₄ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,93	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	0,7973
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,7618	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,7996
AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → AsO ₄ ²⁻ + 4OH ⁻	-0,71	Hg ²⁺ + e ⁻ → Hg	0,851
Fe(OH) ₃ + e ⁻ → Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,56	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → NO + 2H ₂ O	0,957
H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₃ PO ₄ + H ₂ O	-0,499	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → I ⁻ + 3H ₂ O	1,085
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,447	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1,0873
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,4030	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,224
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1,229
H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₃ PO ₄ + H ₂ O	-0,276	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,232
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,257	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,35827
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,1375	ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → Cl ⁻ + 4H ₂ O	1,386
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,1262	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Br ⁻ + 3H ₂ O	1,423
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00000	ClO ₄ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 3H ₂ O	1,451
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0,151	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,455
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ SO ₄ + H ₂ O	0,172	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1,498
IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → I ⁻ + 6OH ⁻	0,26	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,507
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,3419	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,776
O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0,401	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	2,010
Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0,521	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,076
		F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	2,866

4
44



Aumenta la capacità
dell'elemento di RIDURSI



46



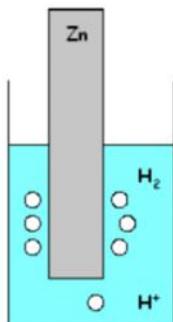
$$Fem = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

47

$$\Delta E_{\text{cella}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ}$$

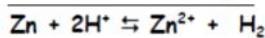
$$\Delta E_{\text{CELLA}}^{\circ} = (E_{\text{CAT}}^{\circ} - E_{\text{SHE}}) - (E_{\text{AN}}^{\circ} - E_{\text{SHE}})$$

48



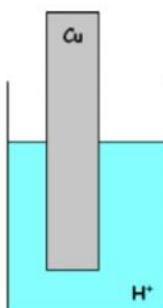
SVILUPPO DI IDROGENO GASSOSO

Se avviene qualcosa, quello che può accadere è solamente l'ossidazione dello zinco e la riduzione dello ione H^+



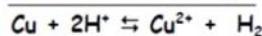
$$\Delta E^{\circ}_{\text{CELLA}} = E^{\circ}_{\text{CATODO}} - E^{\circ}_{\text{ANODO}} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - (-0.76) = +0.76 \text{ V}$$

$\Delta E^{\circ}_{\text{CELLA}} > 0 \Rightarrow$ la reazione avviene spontaneamente



NESSUNA REAZIONE

Se avviene qualcosa, quello che può accadere è solamente l'ossidazione del rame e la riduzione dello ione H^+



$$\Delta E^{\circ}_{\text{CELLA}} = E^{\circ}_{\text{CATODO}} - E^{\circ}_{\text{ANODO}} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0 - 0.34 = -0.34 \text{ V}$$

$\Delta E^{\circ}_{\text{CELLA}} < 0 \Rightarrow$ non avviene nessuna reazione

49

POTENZIALI STANDARD DI ALCUNE SEMIREAZIONI DI RIDUZIONE

(stato standard: T = 298,15 K, C = 1 mol dm⁻³, P = 1 atm)

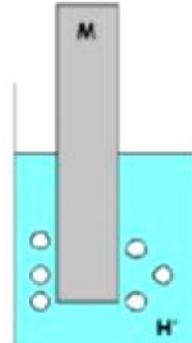
(le semireazioni di riduzione sono ordinate in base al valore crescente di E°)

SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE	E° (volt)	SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE	E° (volt)
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,0401	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	0,5355
K ⁺ + e ⁻ → K	-2,931	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ → MnO ₄ ²⁻	0,558
Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,868	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ + 4OH ⁻	0,595
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → Br ⁻ + 6OH ⁻	0,61
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,372	ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 6OH ⁻	0,62
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,662	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0,695
Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,185	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	0,771
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,93	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	0,7973
2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	-0,8277	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,7996
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,7618	Hg ²⁺ + e ⁻ → Hg	0,851
AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	-0,71	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → NO + 2H ₂ O	0,957
Fe(OH) ₃ + e ⁻ → Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,56	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → I ⁻ + 3H ₂ O	1,085
H ₃ PO ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₃ PO ₂ + H ₂ O	-0,499	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1,0873
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,447	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,224
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,4030	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1,229
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,232
H ₂ PO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₃ PO ₃ + H ₂ O	-0,276	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,35827
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,257	ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → Cl ⁻ + 4H ₂ O	1,386
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,1375	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Br ⁻ + 3H ₂ O	1,423
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,1262	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Cl ⁻ + 3H ₂ O	1,451
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00000	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Pb ²⁺ + 2H ₂ O	1,455
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0,151	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	1,498
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ SO ₃ + H ₂ O	0,172	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,507
IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → I ⁻ + 6OH ⁻	0,26	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,776
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	0,3419	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	2,010
O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0,401	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,076
Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	0,521	F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	2,866

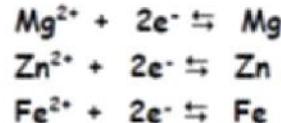
50

Sviluppo di idrogeno gassoso

Osservando il valore del potenziale standard di riduzione E°, si capisce perché la reattività in presenza di acido cloridrico sia:



AUMENTA IL
POTERE
OSSIDANTE

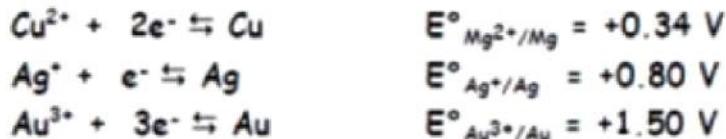


$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} &= -2,37 \text{ V} \\ E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= -0,76 \text{ V} \\ E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} &= -0,44 \text{ V} \end{aligned}$$

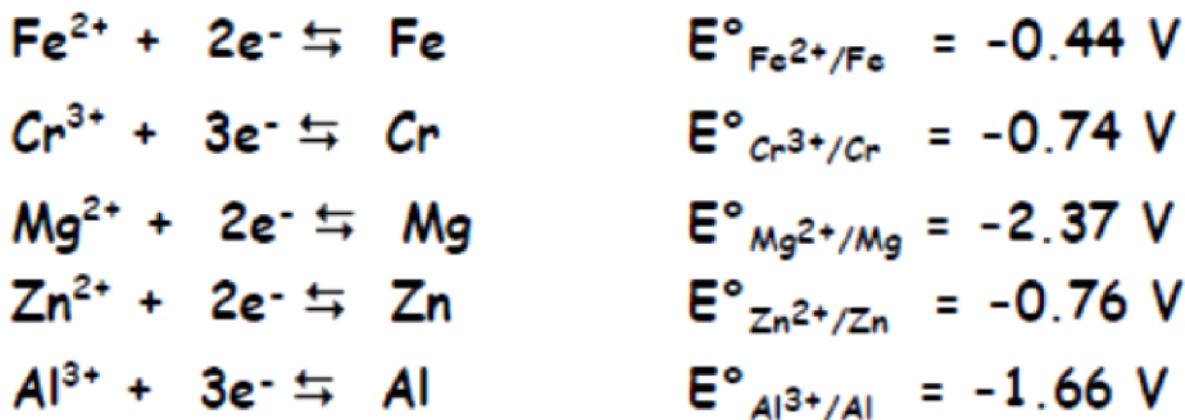
AUMENTA IL
POTERE
RIDUCENTE

51

Rame, argento e oro non spostano, invece, l'idrogeno dagli acidi ed infatti questi metalli hanno un potenziale standard di riduzione > 0 e quindi sono più ossidanti dello ione idrogeno.



52



53

Forza elettromotrice non standard.

Equazione di Nernst

I potenziali di elettrodo hanno valori diversi da quelli normali di riduzione quando

- le concentrazioni non sono 1M
- la temperatura non è 25°C
- le pressioni non sono di 1 atm (gas)

54



$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$Q = \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

55

$$\Delta G = -zF\Delta E$$

$$\Delta G^\circ = -zF\Delta E^\circ$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\begin{aligned} -z \cdot F \cdot E_{\text{cella}} &= -z \cdot F \cdot E_{\text{cella}}^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q = \\ &= -z \cdot F \cdot E_{\text{cella}}^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln Q = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

56

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}$$

Equazione di Nernst

57

Posto

$$R = 8.314 \text{ J/(K mol)}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^{\circ} - \frac{0.0257}{z} \ln Q$$

$$= E_{\text{cella}}^{\circ} + \frac{0.0257}{z} \ln \left[\frac{1}{Q} \right]$$

58

Passando al logaritmo decimale

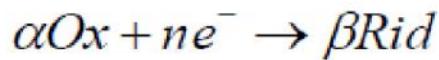
$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log Q$$

59

La stessa equazione si può anche mettere in una forma che separa i due elettrodi:

$$E_{\text{cella}} = \left(E_1^{\circ} + \frac{0,0257}{z} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c} \right) - \left(E_2^{\circ} + \frac{0,0257}{z} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b} \right)$$

60



$$E_{\text{Ox/Rid}} = E_{\text{Ox/Rid}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^{\alpha}}{[\text{Rid}]^{\beta}}$$

↑

↑ FORMA OSSIDATA
FORMA RIDOTTA

ELETTRONI SCAMBIATI

Ovvero l'equazione è applicabile anche al potenziale della singola coppia redox.

61



$$E_{Ox/R_{id}} = E_{Ox/R_{id}}^{\circ} - \frac{0.059}{z} \log \frac{[R_{id}]^{\beta}}{[O_x]^{\alpha}}$$

$$= E_{Ox/R_{id}}^{\circ} + \frac{0.059}{z} \log \frac{[O_x]^{\alpha}}{[R_{id}]^{\beta}}$$

62

Calcolo della costante di equilibrio

$$\Delta G^{\circ} = -zF\Delta E^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$-RT \ln K = -zF\Delta E^{\circ}$$

$$\ln K = \frac{zF}{RT} \Delta E^{\circ}$$

63

$$\ln K = \frac{zF}{RT} \Delta E^\circ$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$= \frac{0.059}{z} \log K$$

64

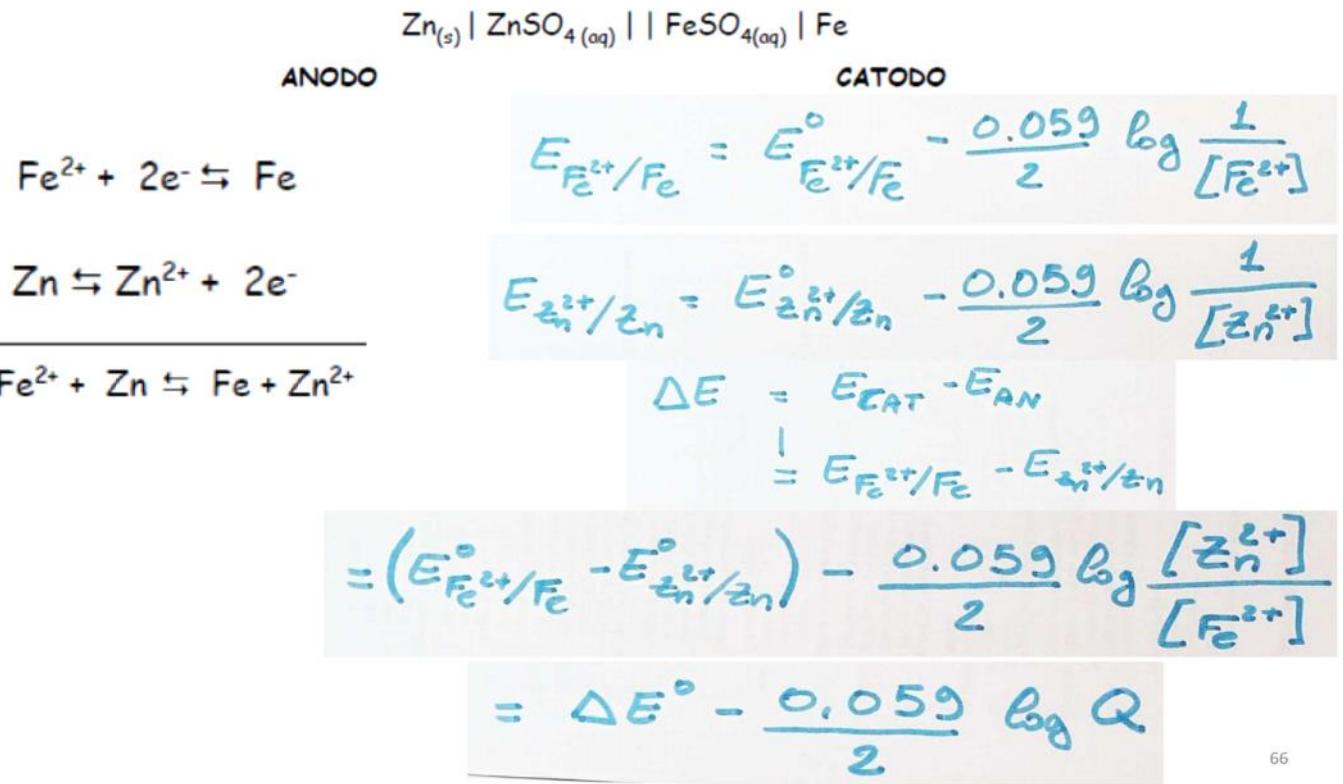
In condizioni di non equilibrio

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{z} \log Q$$

All'equilibrio: $\Delta E = 0$
 $Q = K$

$$\Delta E^\circ = \frac{0.059}{z} \log K$$

65



66

quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio:

$$\Delta E_{CELLA} = 0 = \Delta E^{\circ}_{CELLA} - \frac{0.059}{2} \log K_{eq} \quad \Delta E^{\circ}_{CELLA} = \frac{0.059}{2} \log K_{eq}$$

$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V}$$

$$\Delta E^{\circ}_{CELLA} = -0.44 - (-0.76) = 0.32 = \frac{0.059}{2} \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} = 7 \cdot 10^{10}$$

Il valore così elevato della costante di equilibrio ci dice che quando le concentrazioni delle specie sono standard, ovvero 1M, la pila è molto lontana dalle condizioni di equilibrio.

67

Pile a concentrazione



ANODO SX $\Rightarrow c_1 < c_2$

$$E_{sx} = E_{A/A^{n+}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{c_1} \quad \text{ANODO}$$

$$E_{dx} = E_{A/A^{n+}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{c_2} \quad \text{CATODO}$$

$$f_{em} = E_{\underset{CAT}{A/A^{n+}}}^{\circ} - E_{\underset{AN}{A/A^{n+}}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{c_1}{c_2} = - \frac{0.059}{n} \log \frac{c_1}{c_2}$$

68

Esercizi 13

69

22 lezione

venerdì 11 dicembre 2020 13:49



Lezione
chimica 1...

cinetica

Reazione chimica

Aspetti termodinamici

Aspetti cinetici

La cinetica chimica si occupa della determinazione delle velocità di reazione.

Lo scopo principale è quello di determinare come la velocità delle reazioni dipenda dalle concentrazioni dei reagenti e dedurre il meccanismo di reazione dalle osservazioni sperimentali.

velocità di reazione

Oxtoby

$$\text{velocità media} = \frac{\text{distanza percorsa}}{\text{tempo trascorso}} = \frac{\text{spostamento}}{\text{intervallo di tempo}}$$

Nello stesso modo, la **velocità media di reazione** si ottiene dividendo la variazione di concentrazione di un prodotto (o la variazione negativa di concentrazione di un reagente) per l'intervallo di tempo in cui si è avuta tale variazione:

$$\text{velocità media di reazione} = \frac{\text{variazione di concentrazione del prodotto}}{\text{intervallo di tempo}}$$

$A \rightarrow B$

$$v_A = \frac{dC_A}{dt}$$



$$v = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt}$$

$$= \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{dC_A}{dt}$$

$$v = \frac{dC_A}{dt} \text{ solo se } \frac{dV}{dt} = 0 !!$$

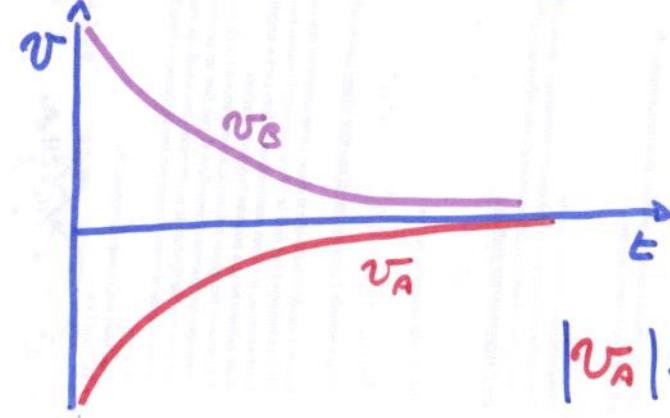
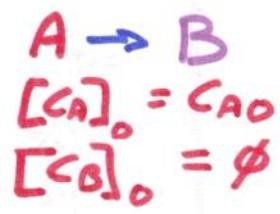
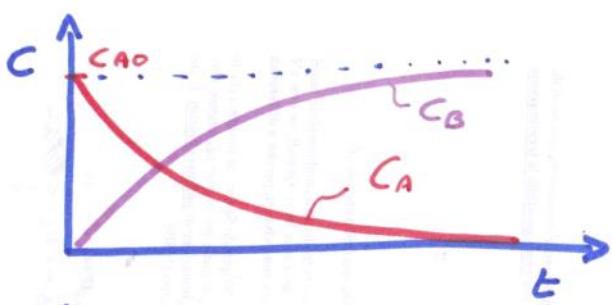


$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

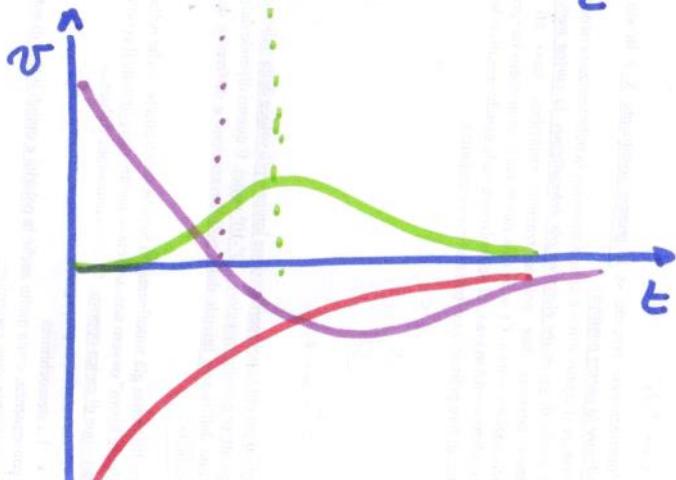
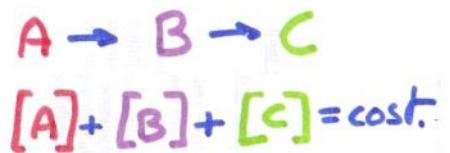
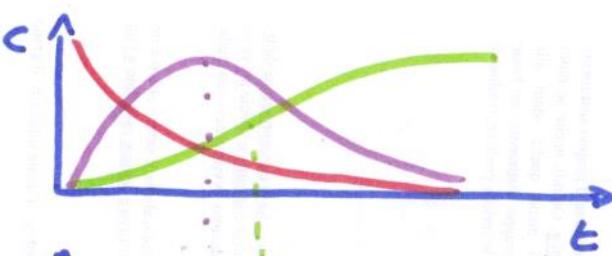


$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt}$$

In termini matematici, la velocità di reazione è la derivata della concentrazione rispetto al tempo (se non ci sono variazioni di volume), ovvero la pendenza della tangente alla curva concentrazione-tempo in un determinato istante.



$$|v_A| = |v_B|$$



La velocità di una reazione dipende da diversi fattori:

- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura
- Presenza di catalizzatori

Influenza della concentrazione dei reagenti

La velocità di reazione è tanto più elevata quanto più elevata è la concentrazione dei reagenti.

La dipendenza da questa concentrazione si determina solo sperimentalmente.



$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta$$

K = COSTANTE CINETICA

$\alpha + \beta$ = ORDINE DI REAZIONE

$\alpha = a$ $\beta = b$ \Rightarrow REAZIONE ELEMENTARE

K ha dimensioni che dipendono dall'ordine di reazione

$$v = K [A][B]$$

$$K = \frac{v}{[A][B]}$$

$$= \frac{(\text{moli/L}) s^{-1}}{(\text{moli/L})(\text{moli/L})} = \frac{L}{\text{moli s}}$$

$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$K = \frac{v}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

$$= \frac{(mot/L) s^{-1}}{(moli/L)^{\alpha+\beta}}$$

$$= \left(\frac{mol}{L}\right)^{1-\alpha-\beta} * \frac{1}{s}$$

Cinetica del primo ordine



$$\bar{v}_A = - \frac{dC_A}{dt} = KC_A$$

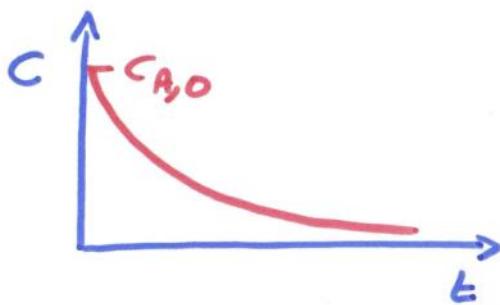
$$\frac{dC_A}{C_A} = - K dt \quad \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - K \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A,0}}\right) = -K(t-t_0)$$

$$C_A = C_{A,0} \exp[-K(t - t_0)]$$

K ha le dimensioni di t^{-1} .

Diminuzione della concentrazione esponenziale col tempo.



$$C_A = C_{A,0} \exp[-K(t - t_0)]$$

Tempo di dimezzamento $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = t / C_A = C_{A,0} / 2$$

$$\frac{C_{A,0}}{2} = C_{A,0} \exp[-K t_{1/2}]$$

$$\ln \frac{1}{2} = -K t_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

Cinetica del secondo ordine



$$\text{r}_C = -\frac{dc_A}{dt} = K c_A c_B \quad K = \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\text{Se } c_{A,0} = c_{B,0}$$

$$c = c_A = c_B \neq t$$

$$\frac{dc}{dt} = -K c^2$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \int_0^t -K dt$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = Kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \left[\frac{2}{c_0} - \frac{1}{c_0} \right] = \frac{1}{K c_0}$$

Influenza della temperatura

La velocità di reazione è tanto più elevata quanto più elevata è la temperatura.

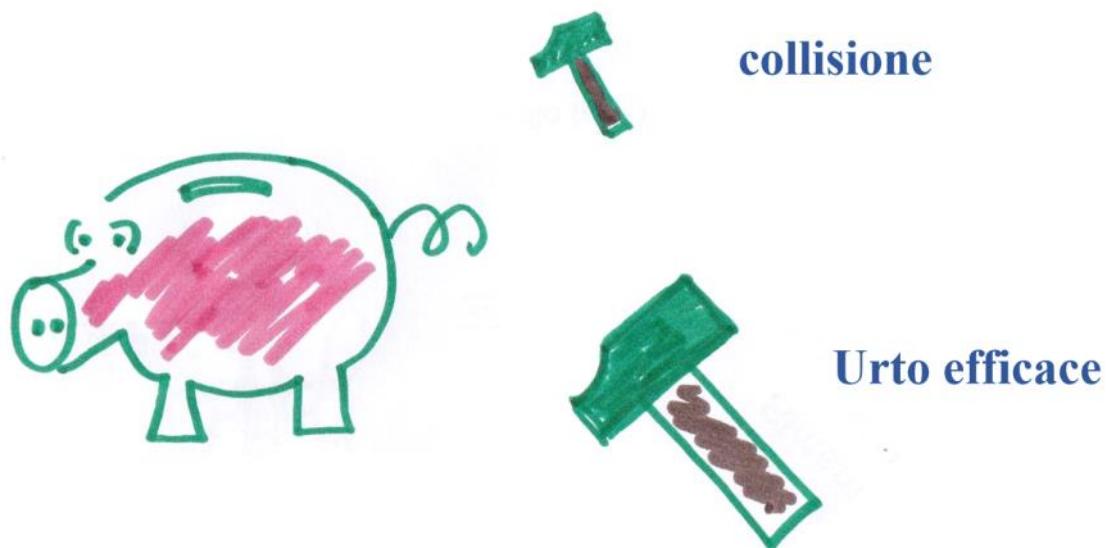
- Aumento delle collisioni
- Aumento degli urti efficaci



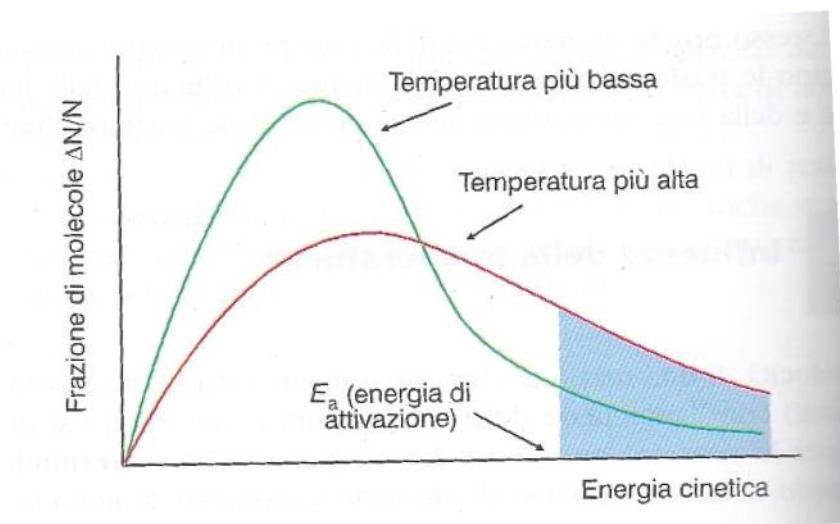
collisione



Urto efficace



Energia di attivazione (E_a)



La frazione di molecole che ad una certa temperatura T hanno l'energia necessaria per dar luogo ad urti efficaci è rappresentata dal fattore esponenziale, detto di Boltzman.

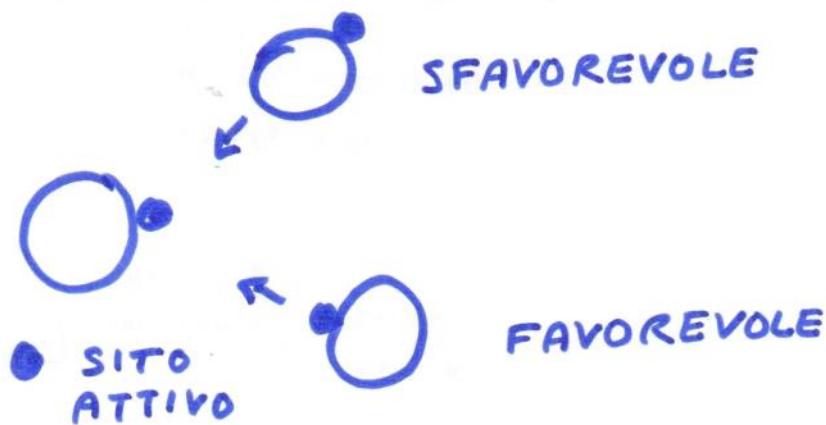
fattore di Boltzman: $\exp(-E_a/RT)$

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A = fattore di frequenza (degli urti)

A= f(frequenza urti, orientazione reciproca)

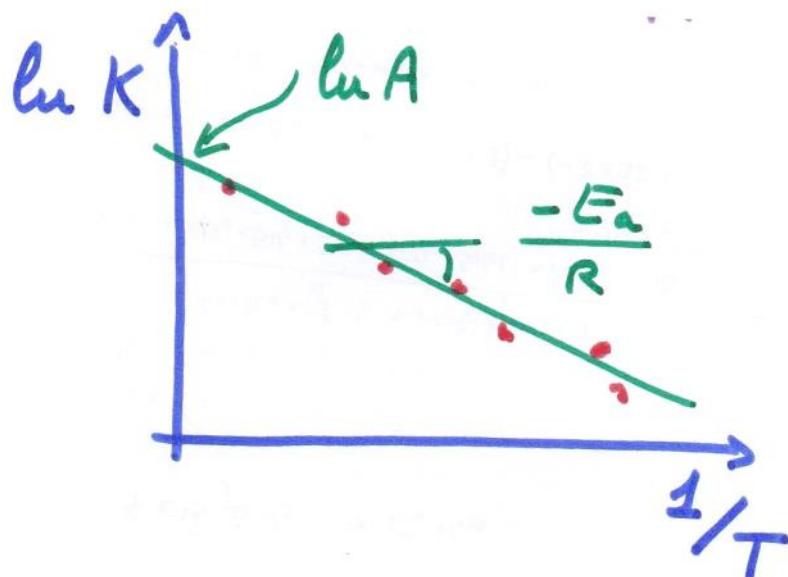
A=f(Z,P)



$$K = ZPe^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

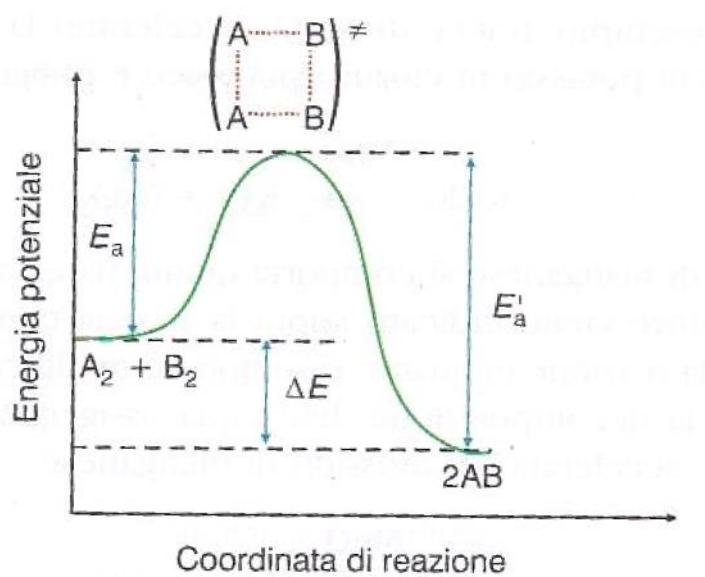
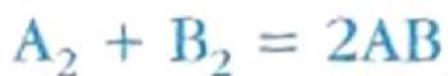


Teoria dello stato di transizione o del complesso attivato

La teoria delle collisioni non fornisce alcuna interpretazione dell'energia di attivazione.

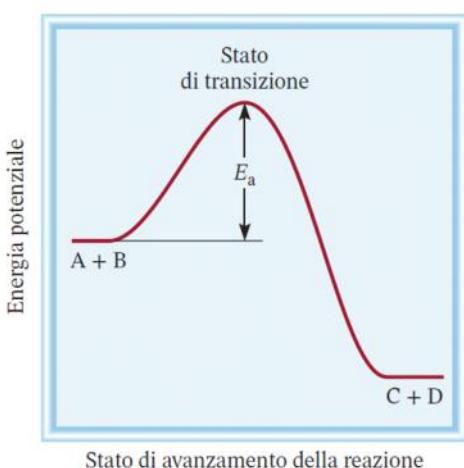
Formazione di un intermedio transitorio di vita labile, dovuto alla loro addizione, chiamato «stato di transizione», che può evolvere dando i prodotti o tornare ai reagenti di partenza.

I legami presenti nel complesso attivato non sono stabili e il complesso attivato rappresenta uno stato di energia potenziale più elevato sia di quello dei reagenti, sia di quella dei prodotti.

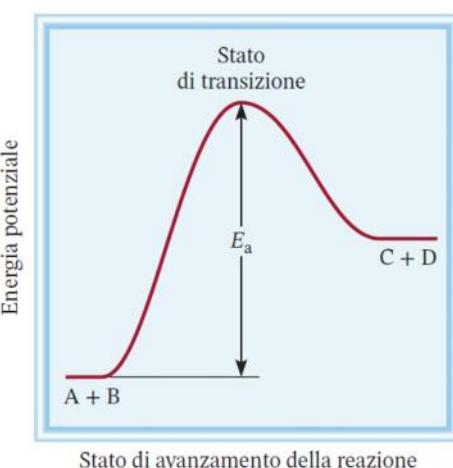




Reazione esotermica



Reazione endotermica



L'energia di attivazione (E_a) è la quantità minima di energia richiesta per avviare una reazione.

Catalizzatori e catalisi

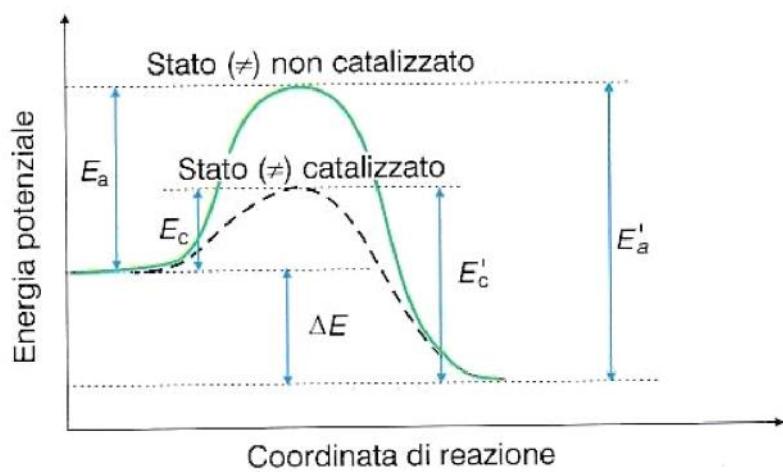
I catalizzatori sono sostanze che aumentano o diminuiscono la velocità di una reazione chimica, senza venire chimicamente consumati nella reazione stessa.

La catalisi si dice omogenea se il catalizzatore è nella stessa fase della miscela di reazione, mentre è detta eterogenea in caso contrario.

Classico esempio di catalisi di natura biologica sono i processi enzimatici che consentono l'avvenimento di molte reazioni chimiche alla temperatura corporea.

Il catalizzatore non è un semplice “spettatore” della reazione, in quanto viene consumato in uno stadio della reazione e rigenerato in un altro, in modo da non subire trasformazioni permanenti.

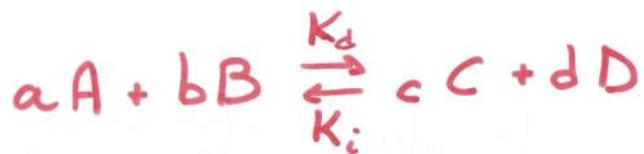
Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione i cui stadi hanno un’energia di attivazione più bassa di quelli della reazione non catalizzata.



- Il ΔE della reazione non catalizzata è uguale a quello della reazione catalizzata.
- Vengono diminuite della stessa quantità sia l'energia di attivazione della reazione da sinistra a destra, sia l'energia di attivazione della reazione inversa.
- Il catalizzatore non influenza la posizione di equilibrio, ma ha effetto solo sul tempo necessario per raggiungerlo.

Derivazione della costante di equilibrio da considerazioni cinetiche

L'equilibrio chimico corrisponde ad una condizione dinamica, nella quale la velocità di reazione in un senso equivale alla velocità di reazione in senso inverso.



$$\nabla_{A,dx} = - K_d [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\nabla_{A,sx} = + K_i [C]^\gamma [D]^\delta$$

ALL'EQUILIBRIO

$$-\nabla_{A,sx} = \nabla_{A,dx}$$

$$K_d [A]^\alpha [B]^\beta = K_i [C]^\gamma [D]^\delta$$

$$\frac{K_d}{K_i} = K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_c = K_{eq}$$

Esercizi 14

23 lezione

martedì 15 dicembre 2020 11:37

Esercizi



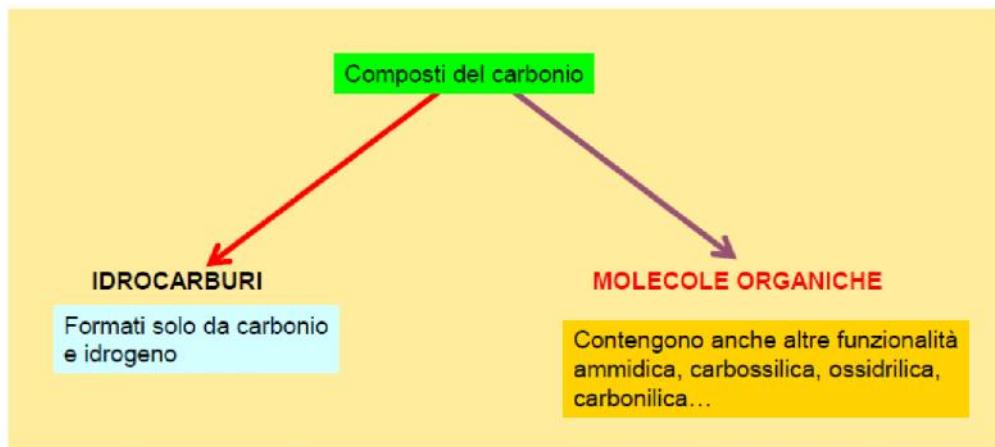
Cenni di chimica organica

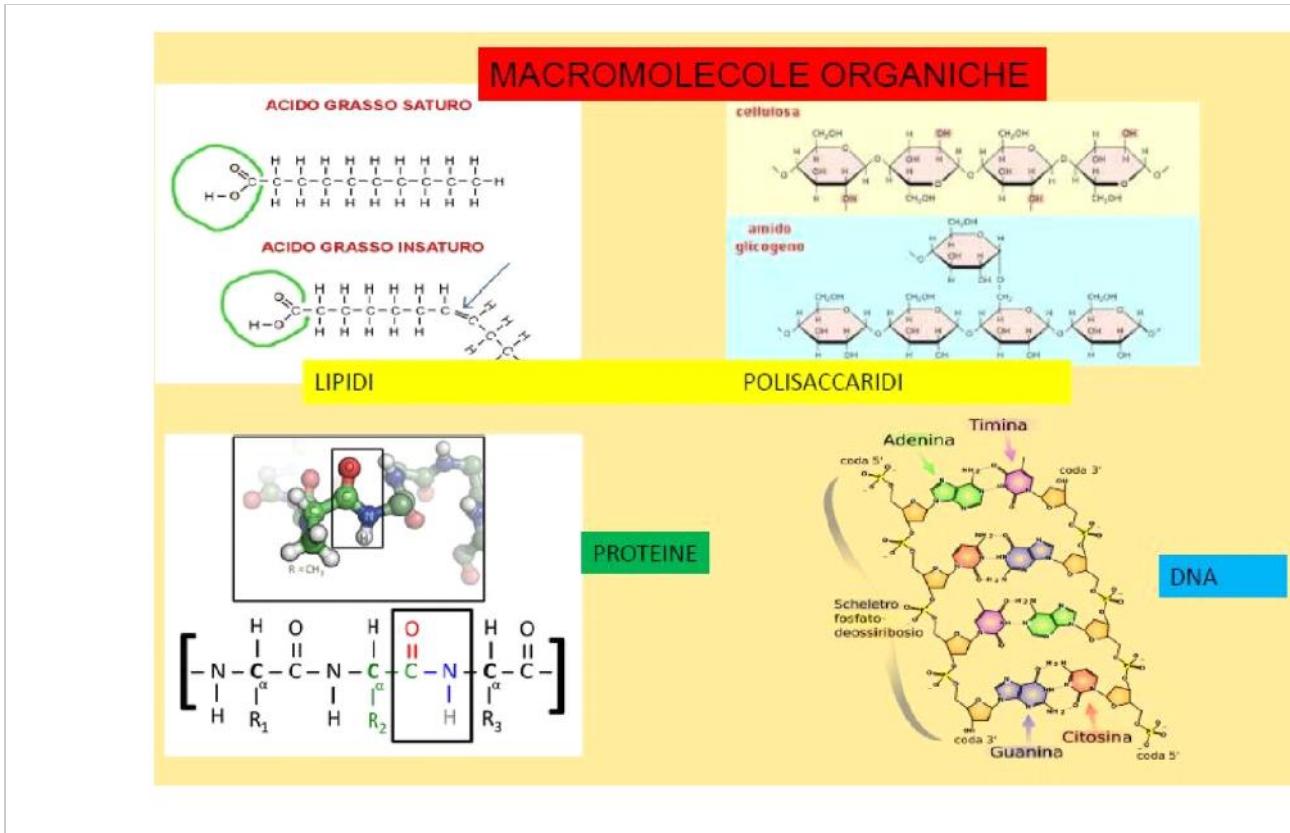
La chimica del carbonio

La chimica organica si occupa delle **caratteristiche chimiche e fisiche delle molecole organiche**.

Composti del carbonio con eccezione degli ossidi, monossido e diossido, e dei sali di quest'ultimo.

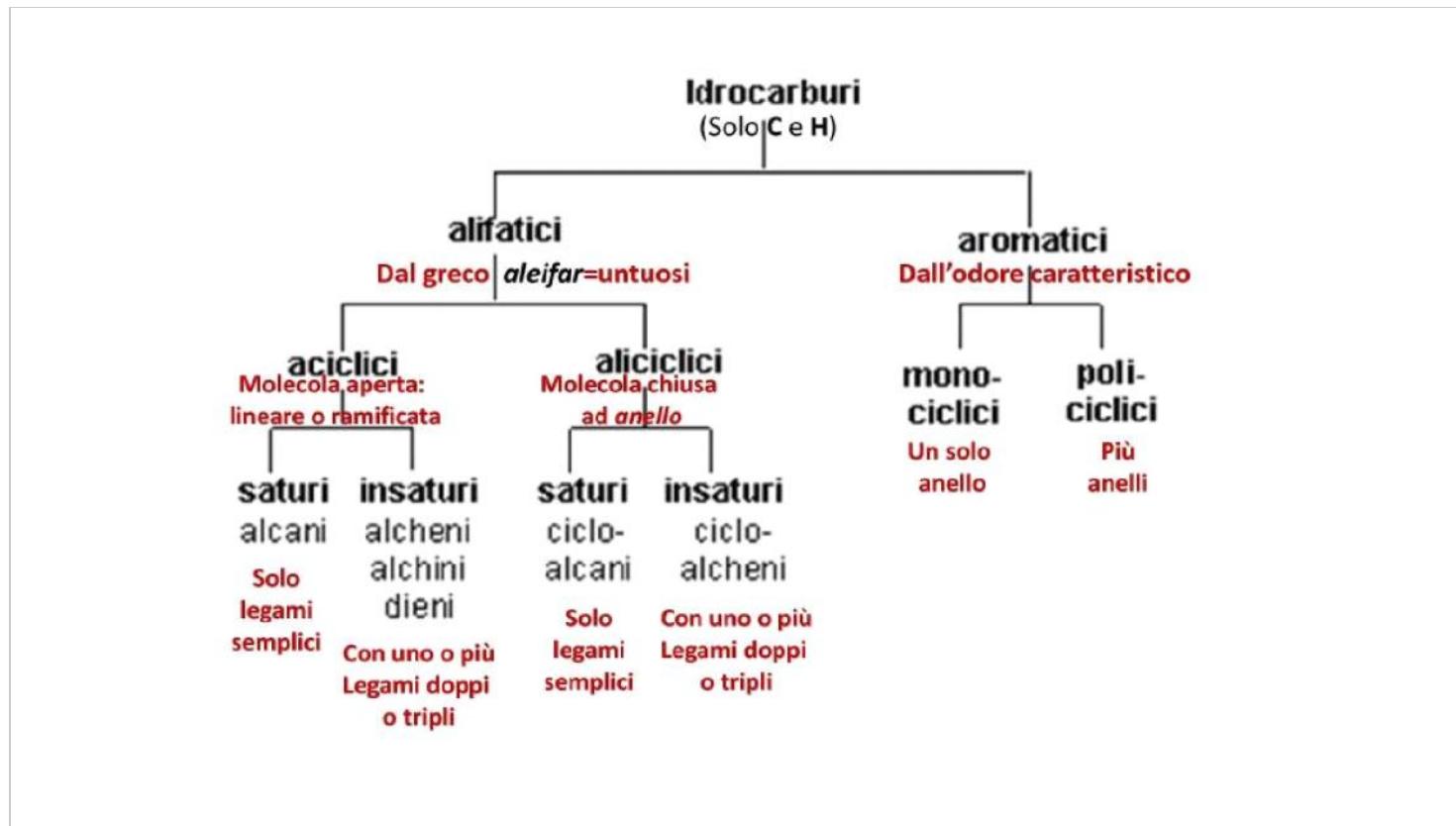
Possono essere di origine naturale (es. proteine, lipidi, DNA, carboidrati) o sintetica.





Gli idrocarburi

Composti contenenti solo C ed H



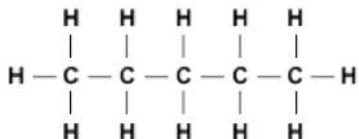
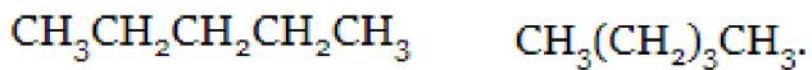
ALCANI



Ibridazione sp^3

Idrocarburi alifatici saturi

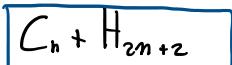
Esempio: pentano C₅H₁₂



Nomenclatura

Prefisso= numero atomi di carbonio

Suffisso -ano



Nome	Formula
Metano	C ₁ H ₄
Etano	C ₂ H ₆
Propano	C ₃ H ₈
Butano	C ₄ H ₁₀
Pentano	C ₅ H ₁₂
Esano	C ₆ H ₁₄
Eptano	C ₇ H ₁₆
Ottano	C ₈ H ₁₈
Nonano	C ₉ H ₂₀
Decano	C ₁₀ H ₂₂
Undecano	C ₁₁ H ₂₄
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆
Tridecano	C ₁₃ H ₂₈
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
.	.
.	.
.	.
Triacontano	C ₃₀ H ₆₂

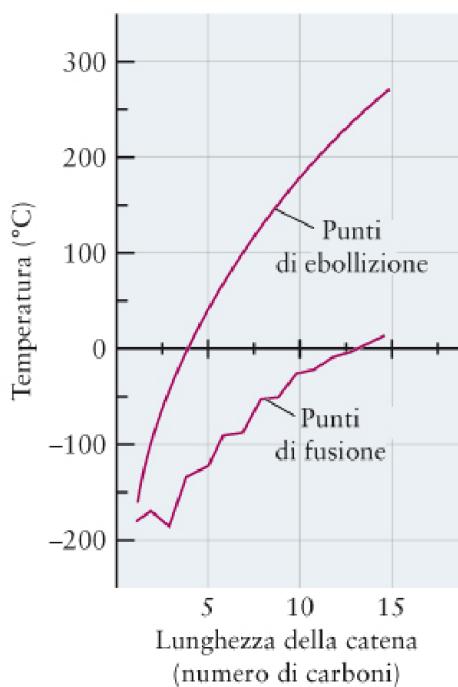
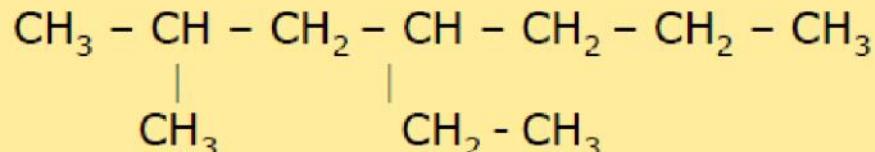


FIGURA 7.5 I punti di fusione e di ebollizione degli alcani a catena lineare aumentano con la lunghezza n della catena. Notare l'alternanza dei punti di fusione: gli alcani con numero n dispari di atomi di carbonio tendono ad avere punti di fusione più bassi, poiché incontrano maggiore difficoltà ad impacchettarsi nel reticolo cristallino.

**C1 e C2 gas
C3 e C4 vapori
C5 C17 liquidi
>C18 cere - solidi**

ALCANI RAMIFICATI



Regole IUPAC per la Nomenclatura degli Alcani Ramificati

Trovare e nominare la più lunga catena di atomi di carbonio.

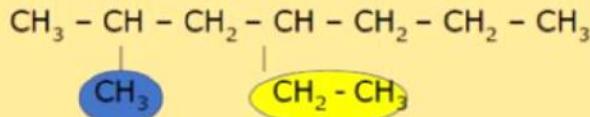
Identificare e nominare i gruppi alchilici attaccati a questa catena.

Numerare la catena partendo dall'atomo di carbonio terminale più vicino al gruppo sostituente.

Designare la posizione di ogni gruppo alchilico sostituente con l'appropriato numero e nome.

Assemblare il nome, elencando i gruppi in ordine alfabetico. I prefissi di, tri, tetra, etc., usati per designare più di un gruppo dello stesso tipo, non sono considerati ai fini dell'elenco in ordine alfabetico.

Trovare e nominare la più lunga catena di atomi di carbonio.

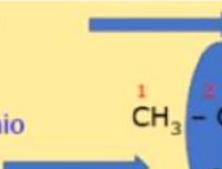


EPTANO

Identificare e nominare i gruppi alchilici attaccati a questa catena.

Numerare la catena partendo dall'atomo di carbonio terminale più vicino al gruppo sostituente.

Designare la posizione di ogni gruppo alchilico sostituente con l'appropriato numero e nome.

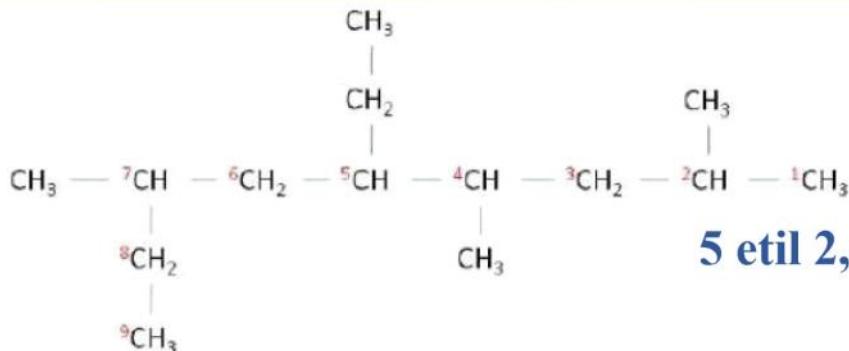


Gruppo metil ed etil

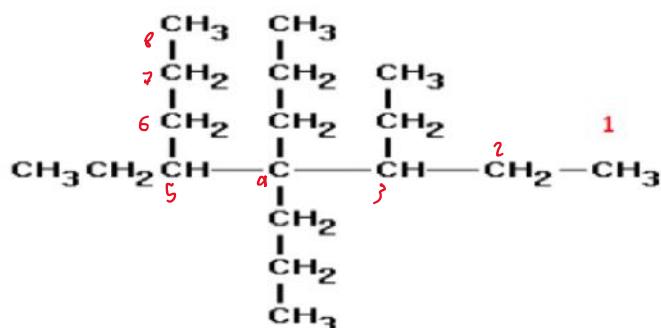
2 metil 4 etil

Assemblare il nome, elencando i gruppi in ordine alfabetico

4-etil-2-metil-eptano



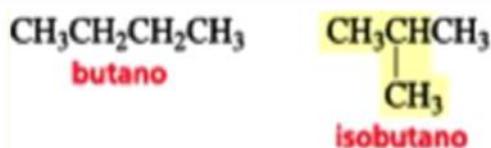
5 etil 2,4,7 tri-metil nonano



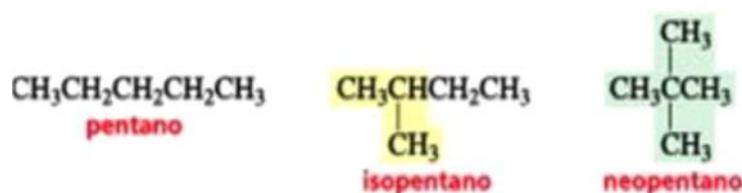
3,5 di-etil 4,4 di-propil ottano

Isomeri di struttura

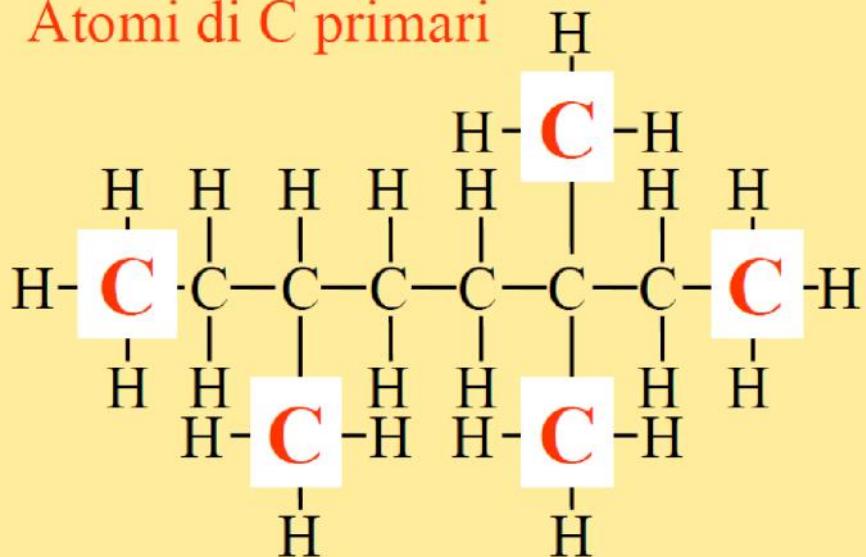
Esistono 2 possibili strutture che possiamo scrivere per un alcano a 4 C (formula molecolare C_4H_{10}): una struttura lineare e una ramificata.



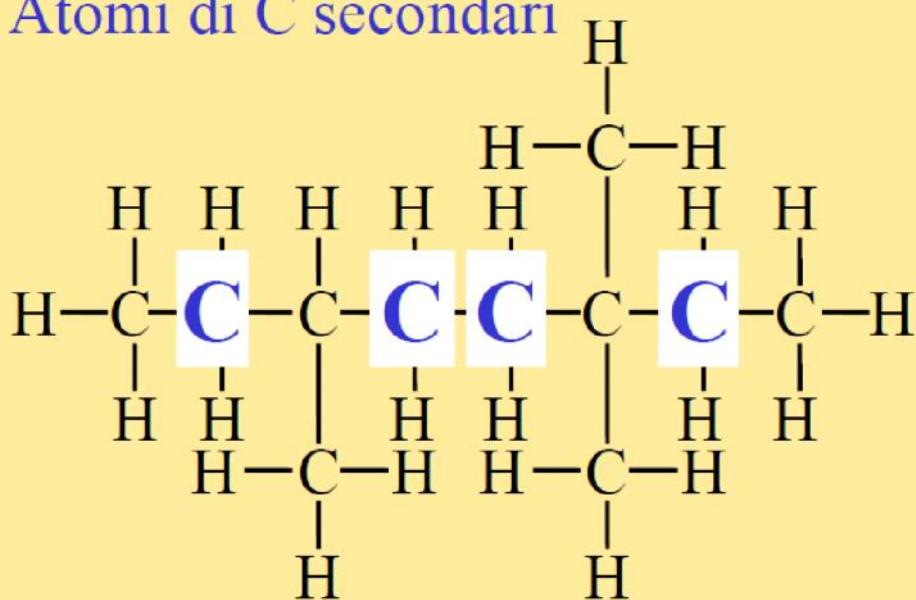
Per un alcano di formula C_5H_{12} possiamo scrivere 3 possibili strutture. Ancora una volta una lineare, il pentano, e due ramificate.



Atomi di C primari



Atomi di C secondari



Atomo di C terziario



cicloalcani

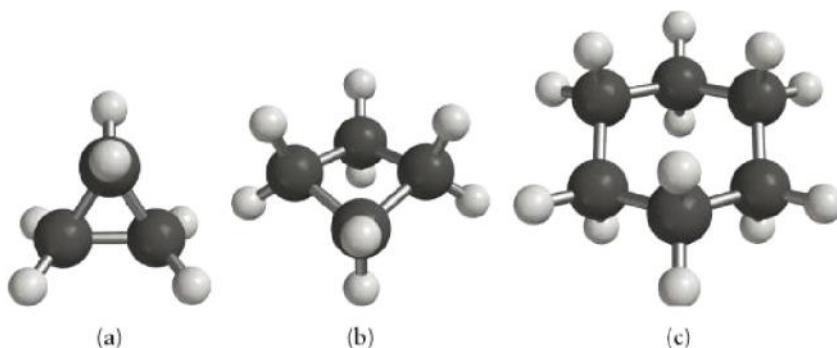
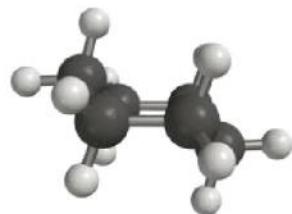


FIGURA 7.7 Tre idrocarburi ciclici.

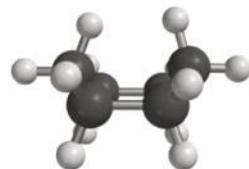
(a) Ciclopropano, C_3H_6 . (b) Ciclobutano, C_4H_8 . (c) Cicloesano, C_6H_{12} .

C_nH_{2n}

Esempio: cicloesano



(a)



(b)

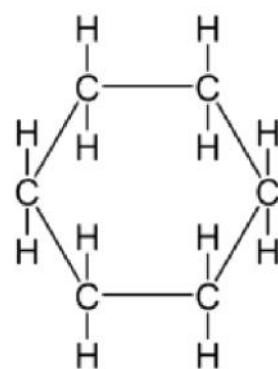
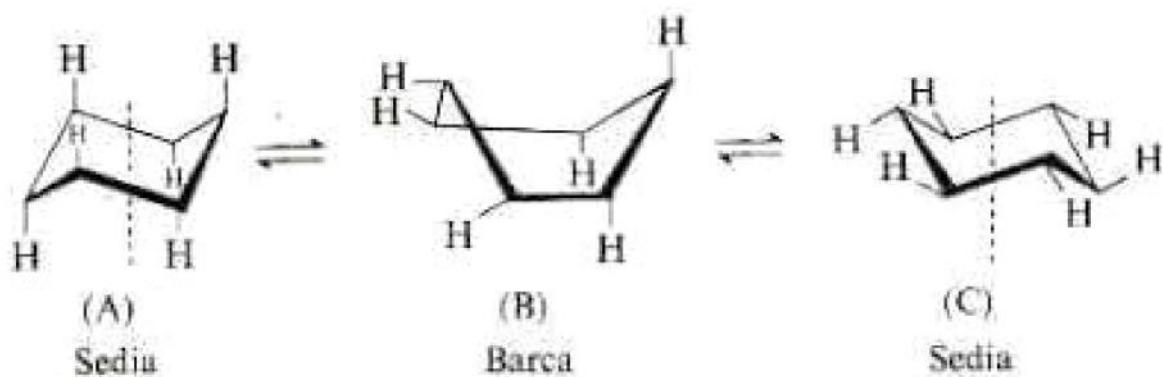
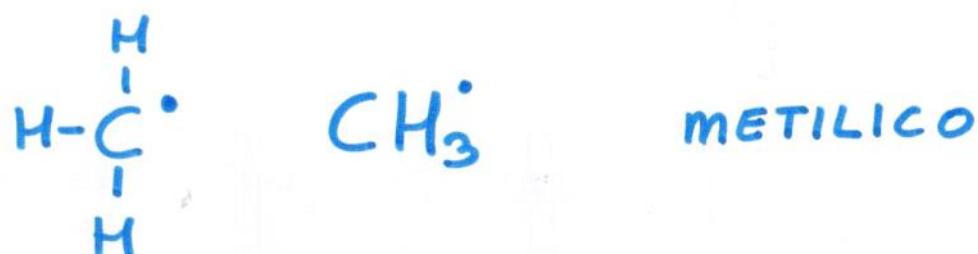
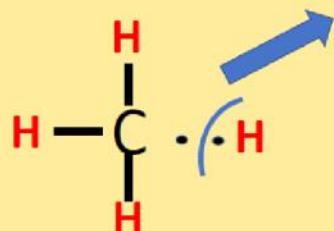


FIGURA 7.8 Le conformazioni del cicloesano: (a) sedia, (b) barca.



RADICALI LIBERI

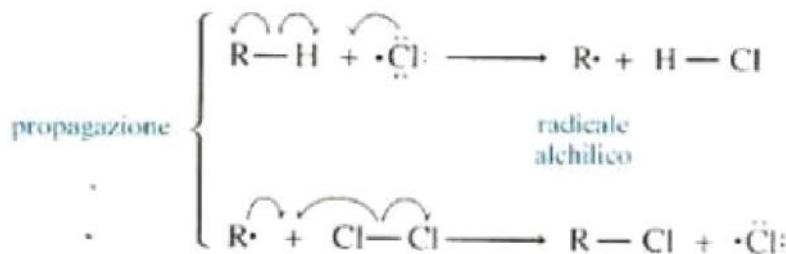
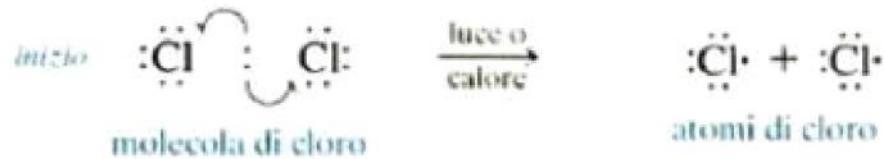
- Si definisce radicale qualsiasi atomo o molecola che contiene un elettrone spaiato



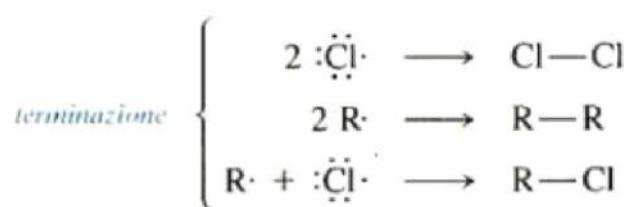
Alcani → radicali alchilici

Reazioni degli alcani

SOSTITUZIONE RADICALICA

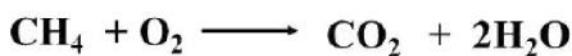


ALOGENAZIONE



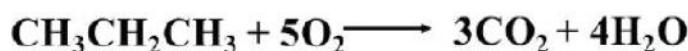
Reazioni degli Alcani

Combustione: È la reazione con l'ossigeno ed è utilizzata
(Ossidazione) come fonte di energia.



metano

$\Delta H^\circ = -212 \text{ Kcal/mol}$



propano

$\Delta H^\circ = -530 \text{ Kcal/mol}$

Alcheni e alchini

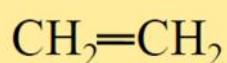
Alcani idrocarburi saturi (legami C-C singoli)

Idrocarburi insaturi se sono presenti legami doppi o tripli fra atomi di C

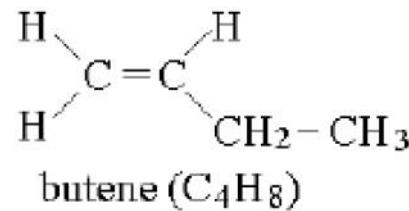
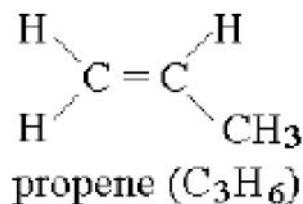
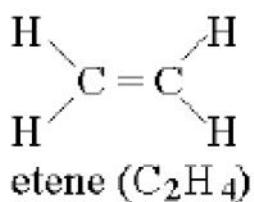
Alcheni – legami doppi – suffisso *ene* $C_n H_{2n}$

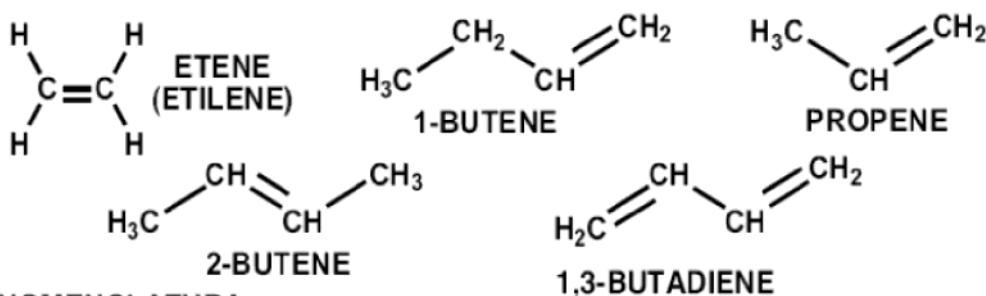
Alchini – legami tripli – suffisso *ino* $C_n H_{2n-2}$

Alcheni



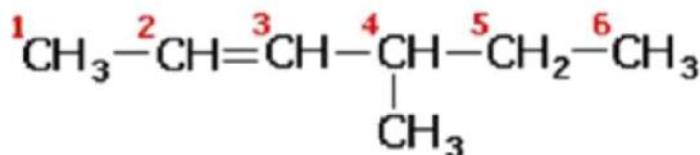
Etene, sp^2





NOMENCLATURA:

NOMENCLATURA DEGLI ALCHENI RAMIFICATI



1. Individuare la catena più lunga e numerare i carboni
2. La catena va numerata in modo da far corrispondere al doppio legame il numero più basso
3. Il legame doppio si trova in posizione 2 e la catena principale è costituita da 6 atomi di carbonio
→ ...-2-esene
4. Il Carbonio in posizione 4 presenta un gruppo metile
→ 4-metil...
5. Il nome completo è **4-metil-2-esene**



LEGAME SINGOLO
PUÒ RUOTARE



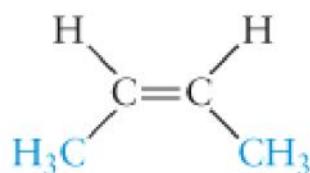
LEGAME DOPPIO
NON PUÒ RUOTARE

ISOMERIA

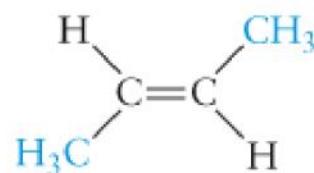
CIS
TRANS

Isomero cis: se i sostituenti sono dalla stessa parte

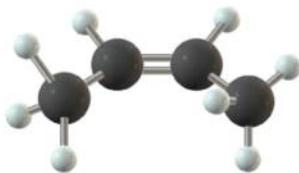
Isomero trans: se i sostituenti sono da parte opposta



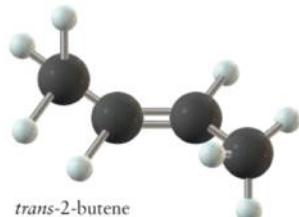
cis-2-butene



trans-2-butene



cis-2-butene

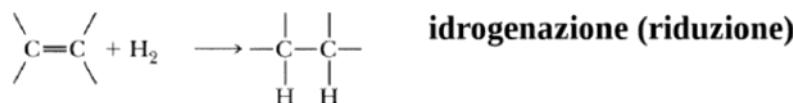
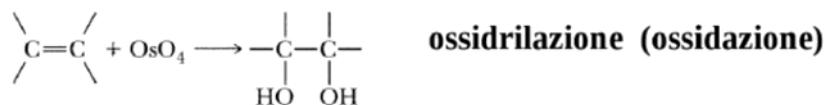
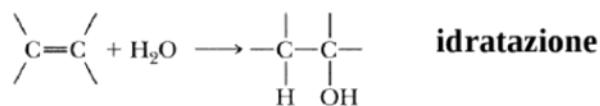
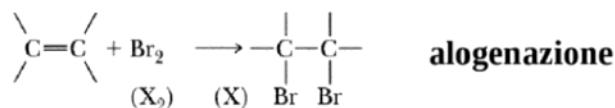
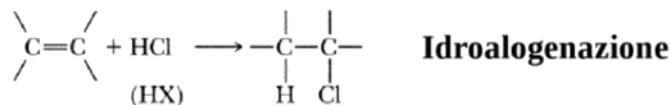


trans-2-butene

FIGURA 7.15 I due isomeri *cis-trans* del 2-butene.

REAZIONI DEGLI ALCHENI

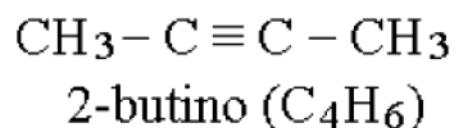
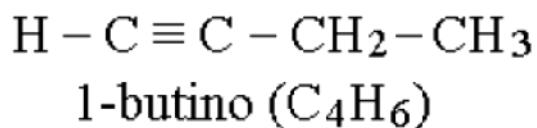
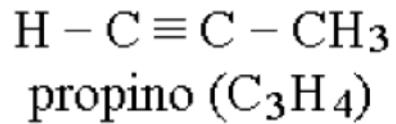
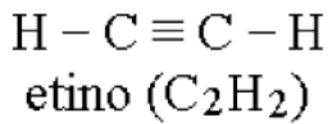
La reazione caratteristica degli alcheni è l'addizione al C=C

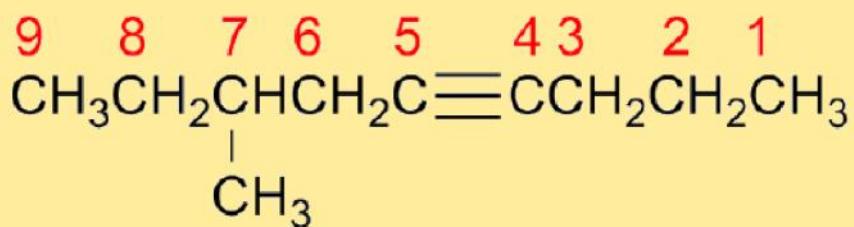


Alchini



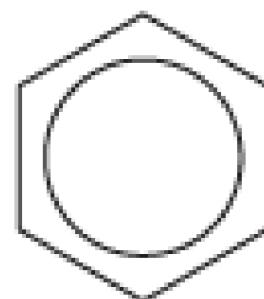
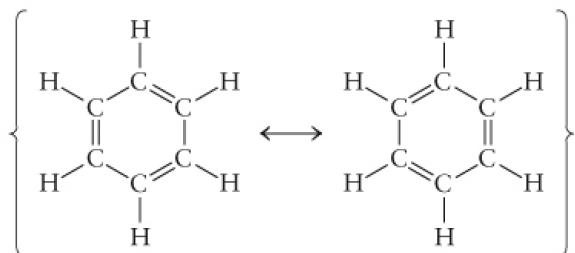
Etino - sp



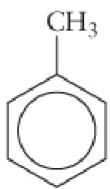


7-metil-4-nonino

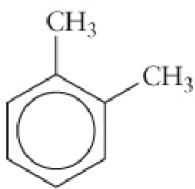
Idrocarburi aromatici



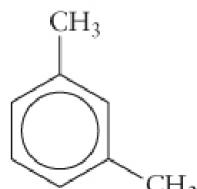
Alchil-benzeni



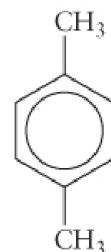
Toluene



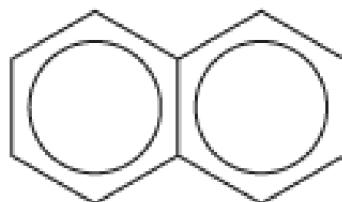
o-Xilene



m-Xilene



p-Xilene

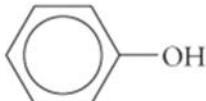
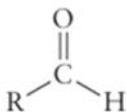
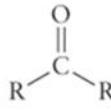
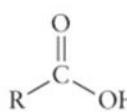
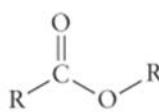
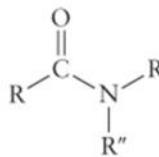


Anelli condensati

Gruppi funzionali

Eteroatomi

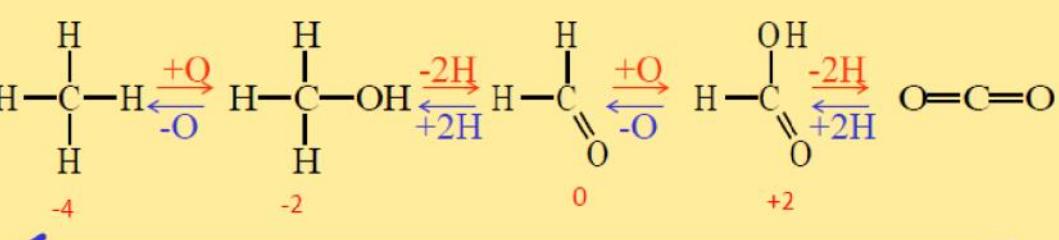
Atomi o gruppi di atomi = gruppo funzionale

Gruppo funzionale [†]	Tipo di composto	Esempio
R—F, —Cl, —Br, —I	Alogenuro alchilico o arilico	CH ₃ CH ₂ Br (bromoetano)
R—OH	Alcol	CH ₃ CH ₂ OH (etanolo)
	Fenolo	C ₆ H ₅ —OH (fenolo)
R—O—R'	Etere	H ₃ C—O—CH ₃ (dimetiletere)
	Aldeide	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —C(=O)H (butirraldeide o butanale)
	Chetone	H ₃ C—C(=O)—CH ₃ (propanone o acetone)
	Acido carbossilico	CH ₃ COOH (acido acetico)
	Estere	H ₃ C—C(=O)—O—CH ₃ (acetato di metile)
R—NH ₂	Ammina	CH ₃ NH ₂ (metilammina)
	Ammide	H ₃ C—C(=O)—NH ₂ (acetammide)

Funzioni semplici con Ossigeno

Nome della famiglia	Nomenclatura	Formula della funzione	Nome della funzione	Nomenclatura in composti complessi
Alcoli	idrocarb olo		ossidrile	...ossi...
Aldeidi e Chetoni	idrocarb ale idrocarb one		carbonile	...aldo... ...cheto...
Acidi carbossilici	Ac. idrocarb oico		carbossile	...carbossi...

ossidazione



riduzione

Funzione ossidrilica

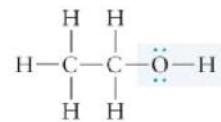
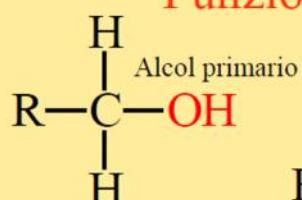
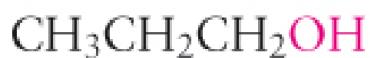
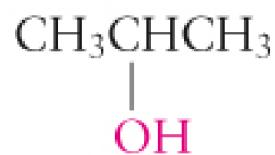


FIGURA 7.19 Etanolo (un alcol).



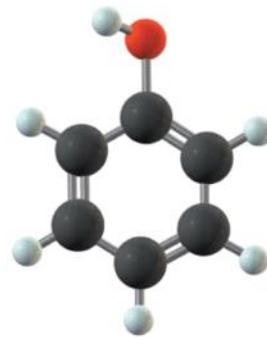
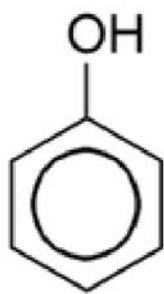
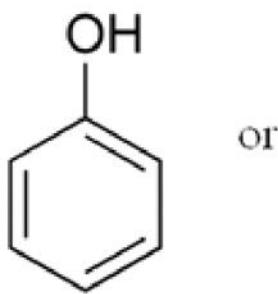
1-Propanolo



2-Propanolo

-olo

fenoli



eteri

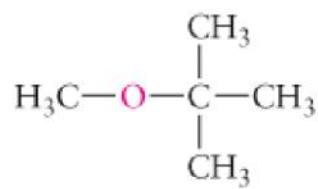
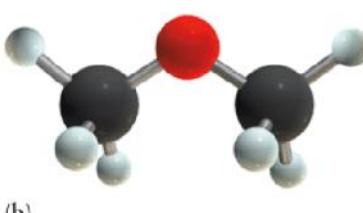
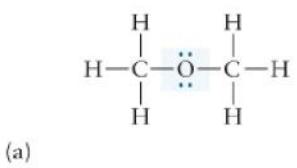
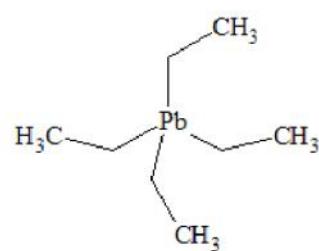


FIGURA 7.22 Struttura del dimetiletere. (a) Formula di Lewis.
(b) Modello a sfere e bastoncini.



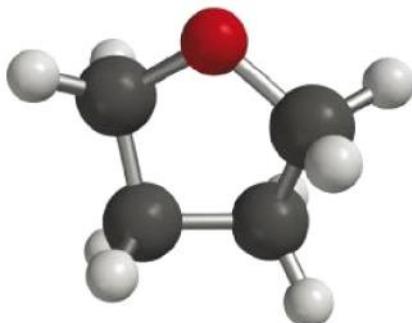
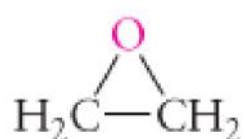
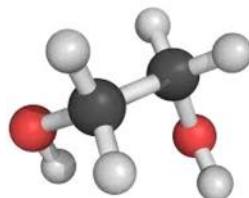
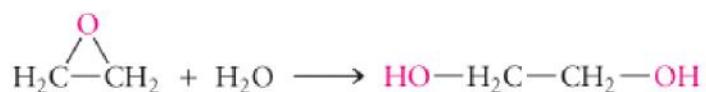


FIGURA 7.23 La struttura del tetraidrofurano, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.



aldeidi

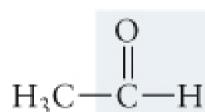
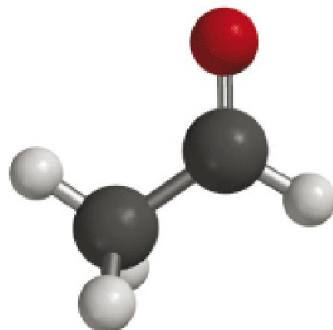
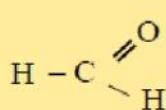
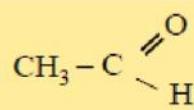


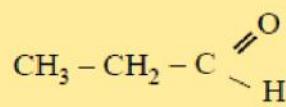
FIGURA 7.24 Acetaldeide
(un'aldeide).



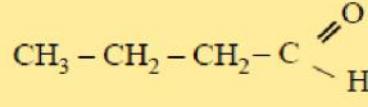
metanale o
aldeide formica



etanale o
aldeide acetica



propanale



butanale

chetoni

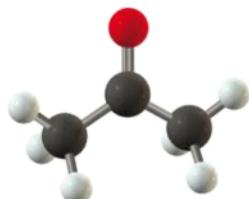
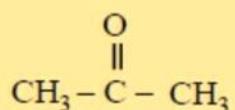
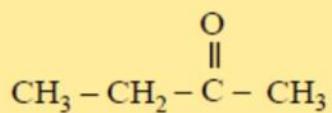


FIGURA 7.25 Acetone (un chetone).

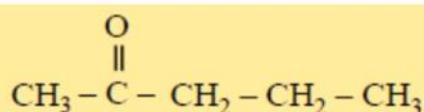


propanone o
acetone

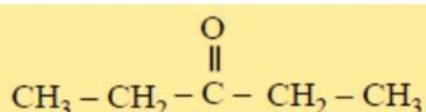
E' un chetone simmetrico, ed è
il più semplice chetone



butanone



2 pentanone



3 pentanone

Acidi carbossilici

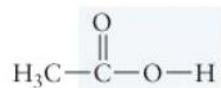
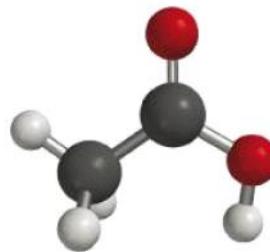


FIGURA 7.27 Acido acetico
(un acido carbossilico).

$\text{H}-\text{COOH}$	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3-\overset{4(\gamma)}{\text{CHCl}}-\overset{3(\beta)}{\text{CH}_2}-\overset{2(\alpha)}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{COOH}}$
acido metanoico (acido formico)	acido etanoico (acido acetico)	acido propanoico (acido propionico)	acido 3-clorobutanoico (acido β -clorobutirrico)

Esteri

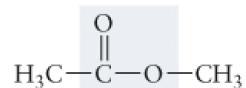
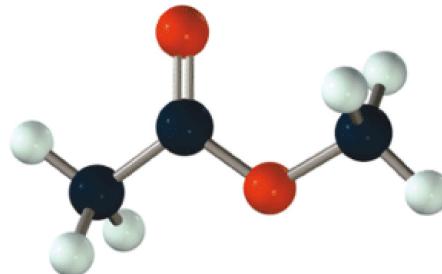
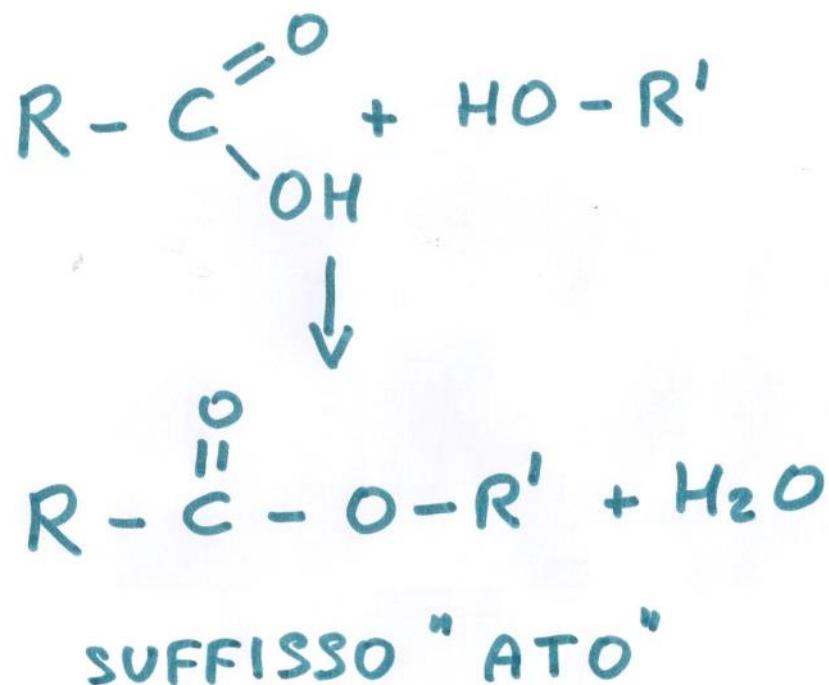
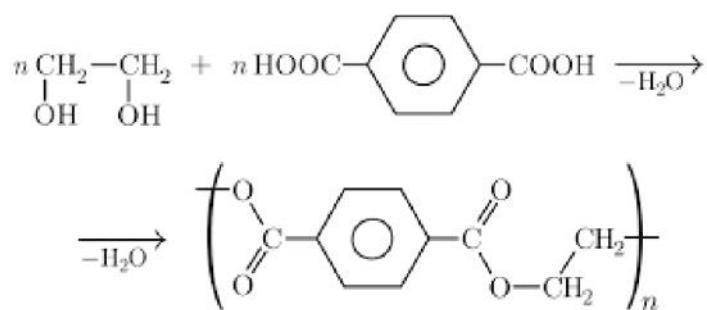


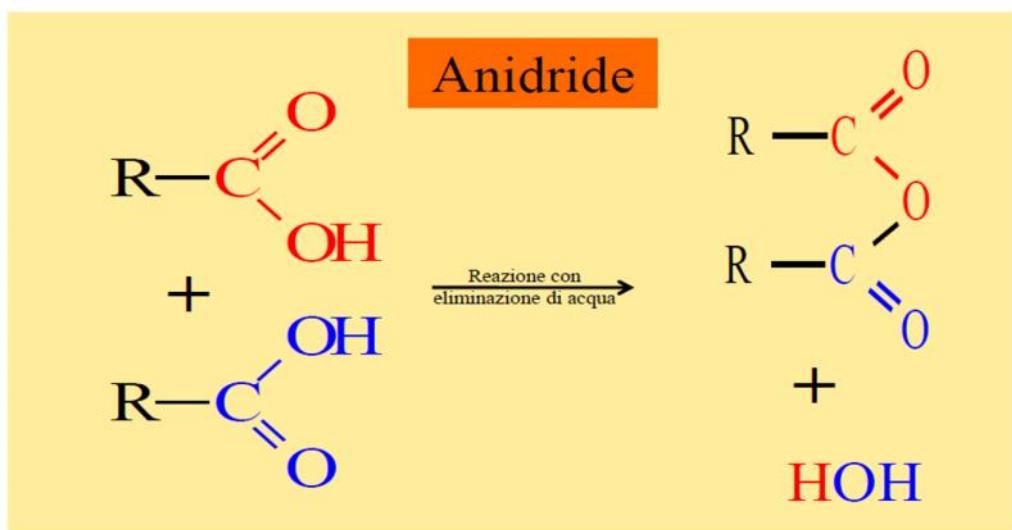
FIGURA 7.28 Acetato di metile (un estere).



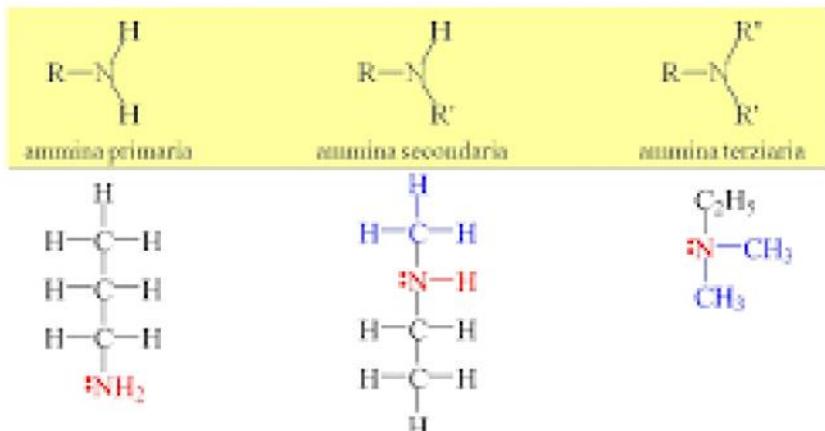
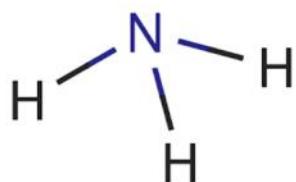
PET - polietilentereftalato



anidride



ammine



ammidi

