

Appunti di Chimica

1 Lezione 2, 12 Marzo 2018

Oggi affrontiamo l'argomento relativo a cosa è una reazione o un'equazione chimica. Introduciamo cosa sia e come venga rappresentata. Una reazione chimica è un processo in cui avviene una trasformazione tra una o più sostanze dette reagenti a una o più sostanze dette prodotti. Si scrive nel seguente modo:



I prodotti sono in principio composti chimici completamente differenti. Quali sono le informazioni necessarie da fornire per specificare una reazione chimica. Innanzitutto la prima informazione che è necessario fornire è la natura chimica dei reagenti e dei prodotti. Questo significa che, in una reazione chimica ci venga detto chi sono i reagenti e chi i prodotti. Bisogna specificare sempre la natura chimica dei reagenti e dei prodotti. La seconda informazione basilare è il rapporto tra il numero di molecole partecipanti alla reazione. Questi coefficienti sono detti coefficienti stechiometrici. Rappresentano il numero totale di moli o molecole che partecipano alla reazione:



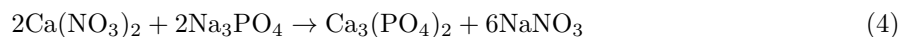
Bisogna dire in che rapporto i reagenti reagiscono e in che rapporto i prodotti si producono. Non esiste una regola generale per bilanciare una reazione chimica. L'unica legge che bisogna tenere conto nei bilanciamenti è la legge di Lavoisier (di conservazione della massa): il numero totale di atomi di ciascun elemento deve essere conservato nella reazione chimica. Questi possono non essere distribuiti nello stesso modo tra i composti, ma il numero totale di atomi di una specie deve essere uguale. I coefficienti stechiometrici devono essere i numeri interi più piccoli possibili. Infatti indicano un rapporto non una quantità fissa. Quando sono stati attribuiti tutti i coefficienti stechiometrici allora si può dire che l'equazione chimica è stata bilanciata. Un altro elemento che deve essere sempre indicato (ma spesso non lo è) è lo stato di aggregazione delle varie sostanze che partecipano alla reazione chimica. Se sono dei solidi, liquidi gas o sostanze in soluzione. Viene indicato a pedice *s*, *g*, *l*, *q* per solidi gas liquidi o soluzioni. In alcuni testi questa specificazione si omette perché spesso non è una informazione necessaria. Risulta invece fondamentale per risolvere un determinato problema in modo pratico conoscere se una sostanza è un gas o un solido o un liquido. Nella reazione chimica si indicano anche solamente le sostanze chimiche che cambiano.

Tutte le reazioni chimiche appartengono ad una delle seguenti quattro classi:

1. Acido-Base (in cui vengono scambiati dei protoni)
2. Reazioni di precipitazione (ha a che fare con la solubilità)
3. Complessazione o complessamento (portano alla formazione di complessi di composizione, con un metallo pesante al centro e dei leganti organici, costituiti da carbonio e ossigeno che lo circondano).
4. Ossidoriduzione (in cui c'è un passaggio di elettroni tra una specie ed un'altra).

Queste sono le classi di reazioni chimiche, e queste sono rappresentate come scritto sopra.

Facciamo subito un esempio. Tuttavia quanto abbiamo detto è solo teorico, dal punto di vista pratico non è sempre così. Supponiamo di avere:



I primi due e l'ultimo sono in soluzione l'altro è solido. Il primo composto si chiama nitrato di calcio. Il secondo si chiama fosfato di sodio. Queste due sostanze chimiche reagiscono a dare il fosfato di calcio e

nitrato di sodio. Questa reazione è bilanciata. Si può leggere a livello microscopico, con tre molecole di nitrato di calcio reagiscono con due di fosfato di sodio a dare una di fosfato di calcio e sei di nitrato di sodio. A livello macroscopico tre moli di Si può anche vedere come rapporti di masse. Conosciuti i numeri di moli uno può conoscere le masse e fare le reazioni. In questo modo si trova che, in ordine:

$$492.27 + 327.88 \rightarrow 310.18 + 509.97 \quad (5)$$

Dove tutto è espresso in grammi. La legge di Lavoiser è dunque verificata. Può capitare di trovare reazioni chimiche espresse con coefficienti stechiometrici frazionari. Questo non rigoso, ed è meglio non usarlo. Bisogna anche citare la legge di Avogadro che specifica che: volumi uguali di gas diversi nelle medesime condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole. Si chiamano condizioni normali quelle per cui: la temperatura è zero gradi centigradi e la pressione è un'atmosfera. Il volume per mole viene dunque di 22.41 L.

Introduciamo una perturbazione all'aspettativa teorica. Risulta più difficile bilanciare una reazione nel caso in cui determinati atomi sono presenti tra i prodotti in più specie chimiche diverse. Le reazioni chimiche si possono anche rappresentare come somma di due reazioni indipendenti che si chiamano semireazioni. Diciamo che il metodo di bilanciamento basato sulla conservazione della massa è quello più generale possibile e in generale questa è la legge a cui bisogna fare riferimento. Possiamo dire che una reazione chimica bilanciata esprime i rapporti quantitativi molari secondo cui le varie sostanze rendono parte alla reazione. Ci permette di calcolare la quantità di materia necessaria per trasformare i reagenti in prodotti. Abbiamo visto finora trasformazioni totali per trasformare i reagenti in prodotti. Risulta quindi possibile trovare le masse dei prodotti.

Per esempio:

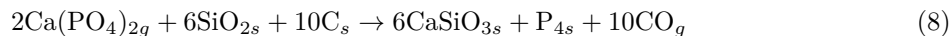


questa è la reazione di combustione del carbonio. Nelle reazioni di combustione si hanno come prodotti della reazione anidride carbonica e/o acqua. Se supponiamo di sapere che la massa di carbonio è di 6 g sappiamo di avere:

$$n_c = \frac{6 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol} \quad (7)$$

Dunque reagiscono anche mezza mole di ossigeno, per formare mezza mole di anidride carbonica. Guardando le masse si può anche verificare che la legge di Lavoiser è soddisfatta. La reazione avviene attraverso quantità stechiometricamente esatte di reagenti. In realtà però non sempre le reazioni chimiche avvengono partendo da quantità stechiometricamente esatte di reagenti. Talvolta capita che non si ha disposizione una quantità intera di moli di sostanza. Tra tutti i reagenti ce ne è uno che è detto agente limitante che limita la quantità di prodotto che si può ottenere.

Tutti i calcoli stechiometrici sono basati sul riconoscimento dell'elemento limitante. Definiamo anche la resa teorica la quantità di prodotto teorica che si dovrebbe ottenere in base ai coefficienti stechiometrici. Nella realtà a seconda delle condizioni operative edell'efficienza di una reazione si ha una resa effettiva che si rileva sperimentalmente che è sempre minore di quella teorica. Si definisce quindi una resa percentuale che è uguale al rapporto tra la quantità effettiva di prodotto ottenuto e quella teorica prevista. A questo punto si arriva a fare un esempio che chiede di calcolare per la seguente reazione:



Il testo dice che facciamo reagire 250 g di fosfato di calcio con 50 g di silice. QUanto è la massa di potassio prodotta? La prima cosa da fare è di calcolare il numero di moli che reagiscono. Si ha che:

$$N_{Ca(PO_4)_{2g}} = \frac{250}{PM_{Ca(PO_4)_{2g}}} = 0.806 \text{ mol} \quad (9)$$

$$N_{SiO_{2s}} = 0.832 \text{ mol} \quad (10)$$

Il numero di moli di SiO_{2s} necessario per la reazione è tre volte quello di $Ca(PO_4)_{2g}$. Servono quindi, per mole di $Ca(PO_4)_{2g}$, 2.42 mol di silice per reagire in maniera stechiometricamente esatta. Questo non accade perché non si hanno a disposizione tutte quelle moli di silice. Dunque la reazione non avviene in maniera esatta. Quindi SiO_2 è il reagente limitante. A questo punto, identificato il reagente limitante, le moli di $Ca(PO_4)_{2g}$ che reagiscono veramente sono: 0.277 mol. Perciò si ha che $0.806 - 0.277 \text{ mol}$

rimangono inalterate nella reazione. Prendiamo ora come riferimento il reagente limitante. Il numero di moli di P_4 è un sesto di quelli di ilice. Si ottengono quindi: 0.189 mol di fosforo. Si ha quindi che:

$$m_{P_4} = n_{P_4} M_{P_4} = 17.2 \text{ g} \quad (11)$$

Facciamo un altro esempio di calcolo dei pesi molecolari. Si calcoli la massa molare, il peso molare e il numero di moli contenute in 10 g CO_2 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Nel primo caso, il peso molecolare è: $12.011 + 2 \times 15.9994 = 44.009$. Quindi la massa molare è: $44.009 \text{ g mol}^{-1}$. Dunque in 10 g ci sono 0.2272 mol. Il secondo caso è analogo.

Si introduce ora il concetto di soluzione. Si definisce un sistema disperso come la mescolanza o miscela di più componenti. Vi è una componente disperdente, presente in maggiore quantità e uno o più componenti dispersi. Similmente una soluzione è un sistema disperso in cui la componente disperdente è detta solvente mentre quella dispersa è detta soluto. Sono inoltre delle miscele omogenee costituite da una sola fase. In questo caso le particelle presenti hanno dimensioni tipicamente minori di $1 \times 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$. Diciamo che la solubilizzazione è un fenomeno che può essere endotermico o esotermico, se richiede o cede calore. Nei casi in cui non si ottenga una vera e propria soluzione le dimensioni delle molecole sono maggiori di un nanometro. Se il diametro è maggiore di 100 nm si parla di dispersione grossolana. Che non è una soluzione, è una dispersione. Quando la dimensione è dell'ordine di pochi nanometri allora la dispersione è detta colloidale. In entrambi i casi il sistema è eterogeneo, dunque presenta più fasi.

2 Lezione 3, 14 Marzo 2018

Nella scorsa lezione abbiamo introdotto il concetto di soluzione. Una soluzione in generale è una mescolanza di più elementi, dispersi e disperdenti a seconda del rapporto delle quantità. In base alla grandezza delle particelle si classifica l'omogeneità. In particolare noi ci occuperemo di soluzioni, con una singola fase, omogenea.

Si definisce concentrazione di un soluto in un solvente la quantità di soluto che è solubilizzata in un certa quantità di solvente. Si può già intuire l'importanza di conoscere la concentrazione. Si definisce anche la solubilità come la massima concentrazione di soluto che si può avere nel solvente. Oltre a questo livello la soluzione è detta satura. Per concentrazioni maggiori, in condizioni particolari, si può anche parlare di concentrazioni sovra-sature. Queste sono condizioni particolari non ottenibili con condizioni standard (da non confondere con condizioni normali). In alternativa si ha la precipitazione di parte del soluto nel solvente. Per esempio, nel bollire l'acqua, si può sciogliere il sale fino ad una certa quantità, dopodiché questo si sedimenta sul fondo come corpo di fondo.

Ci sono due tipi di misura della concentrazione. I primi tipi di misura della concentrazione sono indipendenti dalla temperatura, i secondi ne sono dipendenti. Conseguentemente le seconde possono essere espresse anche in funzione del volume. Nella prima categoria, di misure indipendenti dalla temperatura invece non ci sarà possibilità di esprimere neppure in base al volume.

Nella prima categoria vi sono tre modi di misura:

1. Percentuale in massa
2. La frazione molare
3. La molalità

Si noti che la molalità si indica con la m minuscola (da non confondere con la massa m che ha lo stesso simbolo).

Viceversa le misure della concentrazione che sono dipendenti dalla temperatura sono:

1. Percentuale massa volume
2. Percentuale in volume
3. La molarità

Definiamo adesso una ad una ciascuna di queste e vediamo quando possono essere utilizzate più efficientemente.

La percentuale in massa espressa anche come $\%(m/m)$ è definita come segue:

$$\%(m/m) := \frac{\text{Massa del soluto}}{\text{Massa del solvente}} \times 100 \quad (12)$$

questa spesso è utilizzata per soluti in gas. Si caratterizza anche dal fatto che è un numero puro e adimensionale.

La frazione molare, che si indica con X_{soluto} è definita come:

$$X_{\text{soluto}} := \frac{\text{Numero di moli del soluto}}{\text{Numero di moli del soluto} + \text{numero di moli del solvente}} \quad (13)$$

è d'uso qui utilizzare il numero tra zero e uno senza moltiplicare per cento. Anche la frazione molare è spesso utilizzata per miscele di gas.

Definiamo ora la molalità. Come detto questa è indicata con: m . Indica il numero di moli di soluto in un kilogrammo di solvente.

$$m := \frac{\text{Numero di moli di soluto}}{\text{Kilogrammo di solvente}} \quad (14)$$

Si noti che non bisogna prendere un kilogrammo di soluzione, ma un kilogrammo di solvente! Questi sono i tre modi di misura della concentrazione indipendente dal volume o temperatura. Si noti che infatti questi non dipendono in alcun modo dalla temperatura o dal volume nelle loro definizioni.

Il primo tipo di misura della concentrazione della seconda classe è la percentuale in volume. Questa viene spesso scritta come: $\%(v/v)$. Viene spesso usata per soluti liquidi. La percentuale di volume è definita come:

$$\%(v/v) := \frac{\text{Volume del soluto}}{\text{Volume della soluzione}} \times 100 \quad (15)$$

Si suppone sempre negli esercizi che i volumi siano completamente additivi. Questo sperimentalmente non è vero. Nel caso nostro, in cui i volumi siano additivi il volume della soluzione è uguale alla somma del soluto e del solvente.

Segue la percentuale di massa sul volume. Questa è definita come:

$$\%(m/v) := \frac{\text{Massa del soluto in grammi}}{\text{Volume della soluzione in millilitri}} \times 100 \quad (16)$$

L'ultima, quella usata la maggior parte delle volte è la molarità. Questa si indica con M . Questa è definita come il numero di moli di soluto in un litro di soluzione:

$$M := \frac{\text{Numero di moli di soluto}}{\text{Volume di soluto in litri}} \quad (17)$$

Una soluzione 1 molare per esempio ha una mole di soluto per litro. Si usa scrivere anche:

$$[\text{formula chimica}] = 1M \quad (18)$$

per indicare la concentrazione della specie di cui la formula è data tra parentesi quadre. Per passare dal primo al secondo gruppo di misure è necessario conoscere la densità. Questa infatti fa comparire il volume e quindi può essere usata come link tra le due classi di metodi.

Una soluzione si può preparare ad una certa concentrazione e portarla ad una concentrazione minore per diluizione. Questo processo si basa sul fatto che aggiungendo del solvente ulteriore cambia la composizione chimica, mantenendo la quantità di soluto costante. Diluire una soluzione significa diminuire la concentrazione. Si basa sul fatto che diluendo la concentrazione diminuisce ma la quantità chimica di soluto, ossia il numero moli di soluto, rimane costante. Questo concetto è molto intuitivo.

Dalla definizione di molarità deduciamo che il numero di moli di soluto si può esprimere come prodotto tra molarità e volume di soluzione. Siccome il numero di moli di soluto non cambia per diluizione, il numero di moli di soluto sarà uguale anche alla molarità finale per il volume finale dopo la diluizione. Per ciò sappiamo che, per effetto della diluizione, accade che la molarità cambia a:

$$M_f = \frac{V_i}{V_f} M_i \quad (19)$$

data la costanza delle moli di soluto, aumentando il volume della soluzione con il solvente la molarità finale risulta minore di quella iniziale. Si ottiene una soluzione a concentrazione minore di quella iniziale. Per chiudere questa parte possiamo dare questa ultima considerazione che il numero di moli, o la quantità chimica di sostanza, può essere determinata o pesando una quantità di soluto e dividendo per la massa molare di solvente, oppure, nel caso di una soluzione a molarità nota è uguale alla molarità per il volume di soluzione. Quando si voglia conoscere il numero di moli di soluto, o se ne pesa la quantità esatta, dividendo poi per la massa molare, oppure se ne prende una concentrazione a molarità nota e moltiplicare questa per il volume. Negli esercizi il numero di moli si trova sempre in uno di questi due modi.

Esempio. Quanti grammi di una soluzione di acido fosforico H_3PO_4 (ossia l'acido fosforico è un soluto) all'85% in massa, contengono 25 g di acido fosforico puro.

Svolgimento. Si ottiene che la massa della soluzione uguale a:

$$m_{sol} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{85} \times 100 = 29.4 \text{ g} \quad (20)$$

Il risultato è banale perché poi prendendo l'85% di 29.4 si ottiene 25.

Esempio. Un campione di cloruro di sodio NaCl ha una massa di 9.65 g viene solubilizzato con l'acqua deionizzata e la soluzione risultante ha un volume uguale a 125 mL. Determinare la concentrazione della soluzione espressa come percentuale massa volume e come molarità.

Svolgimento. La percentuale massa volume è facilmente calcolabile perché per definizione è:

$$\%(m/v) = \frac{m_{soluto}}{V_{soluz}} \times 100 = 7.72\% \quad (21)$$

Questa soluzione dunque ha una concentrazione di cloruro di sodio massa volume del 7.72%. Si poteva ottenere lo stesso risultato con la seguente proporzione:

$$\frac{m_{soluto}}{v_{soluz}} = \frac{x}{100 \text{ mL}} \quad (22)$$

L'utilizzo delle proporzioni si può fare ma bisogna stare attenti a non sbagliare. Per calcolare la molarità è necessario conoscere la massa molare del soluto. Nel caso del cloruro di sodio la massa molare è uguale alla somma del peso atomico del sodio con quello del cloro, e viene 58.44 g mol^{-1} . Da cui:

$$n = \frac{9.65 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.165 \text{ mol} \quad (23)$$

la molarità è dunque il numero di moli sul volume espresso in litri. Dunque:

$$M = \frac{0.165 \text{ mol}}{12.5 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1.32 \text{ mol L}^{-1} \quad (24)$$

Esempio. Supponiamo di avere una soluzione di bromuro di sodio NaBr preparata solubilizzando 56.31 g in 125.2 mL di soluzione (non soluto, soluzione). Calcolarne la molarità. Se si vuole portare la concentrazione ad essere due molare, a quale volume bisogna portare la soluzione? quale volume di acqua bisogna aggiungere? (con la solita supposizione di additività)

Svolgimento. Il numero di moli è dato dal rapporto del numero di grammi e la massa molare:

$$n = \frac{56.31 \text{ g}}{102.98} = 0.5468 \quad (25)$$

La concentrazione molare è quindi:

$$[\text{NaBr}] = \frac{0.5468}{125.2 \times 10^{-3} \text{ L}} = 4.367 \text{ mol} \quad (26)$$

Per diminuire la molarità è chiaro che dobbiamo diminuire, dunque dobbiamo utilizzare la formula 19. In questo caso va invertita si trova che:

$$V_f = \frac{M_i V_i}{M_f} = 273.4 \text{ mL} \quad (27)$$

Per ridurre la concentrazione di più della metà abbiamo dovuto aumentare di più del 100% il volume. Il volume di acqua che va aggiunta è la differenza dei volumi.

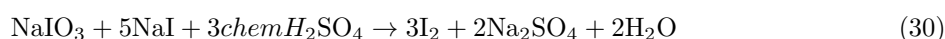
Esempio. Si ha una soluzione di iodato di sodio: NaIO_3 . Il peso molare del iodato di sodio è:

$$PM_{\text{NaIO}_3} = 297.89 \quad (28)$$

e ioduro di sodio NaI di peso molecolare:

$$PM_{\text{NaI}} = 149.89 \quad (29)$$

si forma dello iodio I_2 e acido solforico H_2SO_4 . La reazione chimica è quindi:



Calcolare quanto iodio si può ottenere con cento grammi di iodato di sodio e duecento di ioduro di sodio.

Svolgimento. Bisogna innanzitutto trovare chi è l'agente limitante. Iniziamo però trasformando tutto in moli. Abbiamo che:

$$n_{\text{NaIO}_3} = 0.505 \text{ mol} \quad (31)$$

$$n_{\text{NaI}} = 1.334 \text{ mol} \quad (32)$$

si sono tradotti i grammi in moli. Queste sono le moli sperimentalmente a disposizione. Si va a cercare l'agente limitante. Essendo in rapporto uno a cinque, il numero di moli di NaI deve essere cinque volte quello di NaIO₃. Se moltiplico per cinque il numero di moli di NaI trovo 2.525 mol. Questo è maggiore di quanto si ha a disposizione, quindi NaIO₃ è l'agente limitante. Nei calcoli seguenti si farà sempre riferimento alla quantità di questa specie chimica. Quindi il numero di moli di I₂ che si ottengono è 3/5 di quello dell'agente limitante ossia:

$$n_{\text{I}_2} = \frac{3}{5} \times 1.334 \text{ mol} = 0.800 \text{ mol} \quad (33)$$

La massa si ottiene moltiplicando per il coefficiente corretto. Se al problema si fosse aggiunta anche l'informazione che la resa fosse una certa percentuale allora avremmo dovuto moltiplicare questo coefficiente per la resa. Spesso nella realtà la resa effettiva è minore del cento per cento.

3 Lezione 4, 19 Marzo 2018

Nella lezione scorsa ci siamo occupati delle soluzioni, delle misure possibile della concentrazioni e delle diluizioni, ossia di come, aumentando il volume possiamo passare a soluzioni con concentrazioni minore. Oggi ci occuperemo della configurazione elettronica degli elementi, cosicché potremmo commentare la tavola periodica degli elementi.

Vediamo cosa si intende per configurazione elettronica e come questo concetto si è evoluto nella storia. Il concetto di configurazione elettronica è fondamentale perché da esso derivano tutti i legami chimici. Questo concetto deriva dal modello atomico, iniziato nei suoi studi da Rutherford, poi evolutosi nel tempo. Si pensava che gli elettroni presenti nella parte più esterna del nucleo, si trovassero su generiche orbite circolari attorno al nucleo. Questo però non è in accordo con la fisica classica perché un elettrone che giri attorno al nucleo secondo l'elettromagnetismo dovrebbe irraggiare fotoni e quindi perdere energia. Fu poi Bohr, a risolvere questo problema ipotizzando che, l'elettrone, nel suo girare attorno al nucleo, potesse girare solo per raggi prestabiliti con energie fissate. Di qui scese il concetto di quantizzazione. Nel modello di Bohr nel passaggio da un'orbita all'altra cambia l'energia dell'elettrone con conseguente emissione di un fotone per compensare la differenza di energia. Questa energia è data da:

$$E = h\nu = Ry \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (34)$$

Dove Ry è la costante di Rydberg. n_1 ed n_2 sono i numeri quantici associati alle orbite iniziali e finali dell'elettrone.