

Appunti di Fondamenti di Chimica

Mattia Ruffini

Settembre 2021

Indice

1	Introduzione alla chimica	3
1.1	Unità di Massa Atomica	5
2	Termochimica	5
2.1	Primo principio della Termodinamica	7
2.2	Calcolare la variazione di entalpia di una reazione	8
3	Struttura dell'Atomo	10
3.1	Doppia natura della particella	10
3.2	Orbitali	11
3.3	Atomi poli elettronici	13
3.4	Proprietà della tavola periodica	16
4	Legami chimici	19
4.1	Legame Ionico	19
4.2	Legame Covalente	23
4.3	Legame Dativo	23
4.4	Energia di Legame	24
4.5	Proprietà dei legami chimici	24
4.6	Elettronegatività	24
4.7	VSEPR	26
4.8	Legami delocalizzati	26
4.9	Metalli	27
5	I Gas perfetti	28
5.1	Alcune trasformazioni	28
5.2	Teoria Cinetica dei Gas	29
5.3	Fattore di Comprimibilità	30
6	Proprietà di alcune molecole	33
6.1	Idrocarburi Saturi	33

6.2 Anomalia H ₂ O	33
7 Passaggi di stato	34
7.1 Da liquido a vapore a T costante	34
7.2 I diagrammi di stato	35
8 I Solidi	37
8.1 Solidi cristallini	37
8.2 Solidi Amorfi-Vetri Inorganici	38
9 Soluzioni	39
9.1 Definizione	39
9.2 Criteri di solubilità	40
9.3 Soluzioni ideali	41
9.4 Proprietà Colligative	42
10 Materiali Polimerici	43
10.1 Classificazione dei polimeri in base all'uso	46
11 Cinetica chimica	48
11.1 Teoria delle collisioni	50
11.2 Reazioni Fotochimiche e reazioni a catena	51
11.3 Catalisi	51
11.3.1 Catalisi Omogenea	52
11.3.2 Catalisi Eterogenea	53
11.3.3 Catalizzatore delle automobili	53
12 Equilibrio chimico	54
12.0.1 Legge dell'azione di Massa (Guldberg - Waage)	55
12.1 Quoziente di reazione	56
12.2 Come modificare l'equilibrio?	57
12.3 Digressione sugli esplosivi	59
12.4 Equilibri chimici eterogenei	59
13 Acidi e basi	60
13.1 H ₂ O come solvente	61
13.2 Acidi e basi forti	62
13.3 Tabella Acidi e Basi	63
13.4 Reazioni di equilibrio con acidi e basi	64
13.5 Equilibri eterogenei in soluzione	65
13.6 Marmo e piogge acide (solfatazione del marmo)	65

14 Entropia e processi spontanei	66
14.1 Secondo Principio della Termodinamica	68
14.2 Variazione di Entropia	69
14.3 Terzo Principio della Termodinamica	70
14.4 Energia libera e spontaneità	70
14.5 Equilibrio tra fasi	73
14.6 Energia libera e lavoro utile	73
15 Elettrochimica	74
15.1 Forza Elettromotrice	75
15.1.1 Allo stato standard	75
15.1.2 Condizioni NON standard	77
15.2 Reazioni di metalli con acidi	78
15.2.1 Ossidazione di metalli come Zn Al Cr	79
15.2.2 Corrosione galvanica	79
15.3 Metodi per proteggere il ferro dalla corrosione	80
15.4 Elettrolisi	81
15.4.1 Elettrolisi in soluzione	81
15.5 Leggi di Faraday	82

Capitolo 1

Introduzione alla chimica

La chimica studia la materia, la sua composizione, le proprietà e le trasformazioni. Ogni campione di materia si classifica come **miscuglio** o **sostanza pura**. Un miscuglio può essere suddiviso o separato attraverso mezzi fisici, come un filtro. Le sostanze pure a loro volta sono classificate in **composti** ed **elementi**. Un'altra proprietà dei composti è che sono formati da una composizione fissa, cioè sono formati da elementi in rapporto costante. H_2O : H e O sono in rapporto 2 a 1.

I composti inoltre possono essere classificati in:

- **Molecola:** gli atomi sono legati fra di loro in maniera ben definita. E' l'unità più piccola ed ha le stesse proprietà del composto.
- **Composto ionico:** non esiste alcuna unità ben definita.

La formula chimica invece indica il tipo di atomi ed il loro rapporto.

La Tavola Periodica Divisa in righe dette "periodi" e in colonne dette "gruppi". Divisa inoltre in metalli (a sinistra), non metalli (a destra) ed in semiconduttori.

Composizione atomica Il nucleo è composto da protoni (carica positiva), neutroni (carica neutra) e all'esterno del nucleo sono presenti gli elettroni.

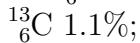
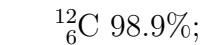
$$r_{nucleo} = 10^{-4} r_{atomo}$$

$$m_p \cong m_n \cong 1.710^{-24} g$$

$$m_e \cong \frac{m_p}{2000} \cong 9.1110^{-28} g$$

Numero atomico Z Indica il numero di protoni presenti nel nucleo. Siamo a conoscenza della carica nel nucleo e dal numero di elettroni presenti nell'atomo. Z definisce anche gli isotopi, cioè atomi avente un numero di massa diverso rispetto ad uno dello stesso elemento.

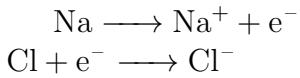
Numero di massa A Indica il numero di protoni sommato al numero di neutroni. Esempi di isotopi:



Dove 6 è il numero atomico, e dodici, tredici e quattordici sono i numeri di massa.

L'abbondanza isotopica è costante, cioè la massa media tra i vari isotopi del carbonio equivale alla media pesata delle masse, ed è in rapporto costante.

Ioni Sono atomi, o gruppi di atomi che hanno una carica elettrica. Le sostanze metalliche perdono elettroni, cioè assumono una carica positiva +, e sono chiamate **cationi**. Gli **anioni** invece acquistano una carica negativa, e generalmente sono i non-metalli.



Ioni poliatomici Sono NH_4^+ CO_3^{2-} OH^- , SO_4^{2-} ...

Si procede con la formazione dei composti seguendo il principio di elettroneutralità.

1.1 Unità di Massa Atomica

$$m_p \cong m_n \cong 1.710^{-24} g$$

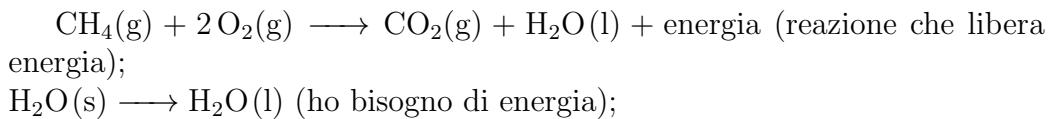
Unità di Massa Atomica L'unità di massa atomica (**UMA**) equivale a $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo ^{12}C . Il **peso atomico** è il rapporto tra la massa media degli isotopi e l'unità di massa atomica. Il peso molecolare è la sommatoria dei pesi atomici degli atomi che compongono una molecola. Il peso formula è il corrispettivo dei composti ionici.

Mole è un'unità del sistema internazionale e misura la quantità di materia, indica il numero di atomi o molecole. Una mole equivale alla quantità in grammi della sostanza pari al peso atomico.

Capitolo 2

Termochimica

La termochimica si occupa di studiare il lavoro, il calore, lo scambio di energia presente in reazioni chimiche e trasformazioni fisiche. Lo **scambio di energia** avviene tra il sistema ed il suo intorno. Perché studiare la termochimica? Molte volte è importante considerare il bilancio energetico di una reazione.



Principio di conservazione dell'energia l'energia può essere trasformata e scambiata tra sistema ed intorno.

L'intorno è tutto ciò che circonda il sistema, per esempio nella combustione del metano l'intorno potrebbe essere l'aria attorno alla reazione.

Se l'energia viene conservata, alla fine il mio sistema (nella combustione del metano) avrà un contenuto di energia minore rispetto lo stato iniziale. Di quale energia si tratta?

L'energia per definizione è la capacità di compiere un lavoro, e questa definizione può essere tradotta come *Forza. spostamento*. Il lavoro e il calore sono due modi attraverso cui viene scambiata energia tra sistema ed intorno.

Esistono due tipi di energia: **energia cinetica** ed **energia potenziale**.

L'unità di misura dell'energia è il **j** (joule), ma esiste anche la caloria ($1\text{cal} = 4,184\text{j}$). Una caloria equivale all'energia necessaria per far aumentare di un grado centigrado la temperatura di 1 grammo di acqua da $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'energia potenziale è legata alla posizione di due o più corpi: esiste l'energia potenzia gravitazionale, l'energia potenziale elettrostatica, e l'energia potenziale tra nucleo ed elettroni. Poichè l'energia potenziale dipende da dove l'osservatore sceglie di posizionare lo zero potenziale, ha senso calcolare la **variazione dell'energia potenziale**, non l'energia assoluta. L'energia termica è l'energia di un corpo ad una data temperatura T, ed equivale alla manifestazione dell'energia cinetica delle particelle.

Calore Il calore è un passaggio di energia legato alla differenza della temperatura. L'energia interna U equivale a: $U = \text{energia cinetica} + \text{energia potenziale del sistema}$.

$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$$

ΔU è legato allo scambio di calore tra il sistema ed il suo intorno. L'energia inoltre è una funzione di stato poiché dipende solamente dallo **stato iniziale e dallo stato finale del sistema**.

Per quanto riguarda i segni si è scelto di mettersi dal punto di vista del sistema che subisce una trasformazione:

$q > 0$ calore al sistema ($U \uparrow$)	$W > 0$ lavoro sul sistema ($U \uparrow$)
$q > 0$ calore dal sistema ($U \downarrow$)	$W < 0$ lavoro dal sistema ($U \downarrow$)

2.1 Primo principio della Termodinamica

Conservazione dell'energia:

$$\Delta U = q + W \Delta U > 0 \rightarrow q > 0 \quad (2.1)$$

In cui q e w non sono funzioni di stato, ma dipendono dal processo.

Se $W=0$ allora $\Delta U = q$, cioè il calore scambiato con l'intorno. Poiché $W = P\Delta V$, se questo è nullo significa che non c'è stata alcuna compressione o espansione.

Se $W \neq 0$ allora $q = \Delta U + P\Delta V$.

Entalpia Si definisce entalpia H :

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

ed H non possiede uno zero, ed è una funzione di stato.

Se P è costante, la variazione di entalpia $\Delta H = H_f - H_i = U_f + PV_f - U_i - PV_i$, ovvero: $\Delta U - P\Delta V$. Ma se $\Delta U - P\Delta V = q_p$ allora la variazione di entalpia equivale al calore scambiato a pressione costante.

Una reazione può essere:

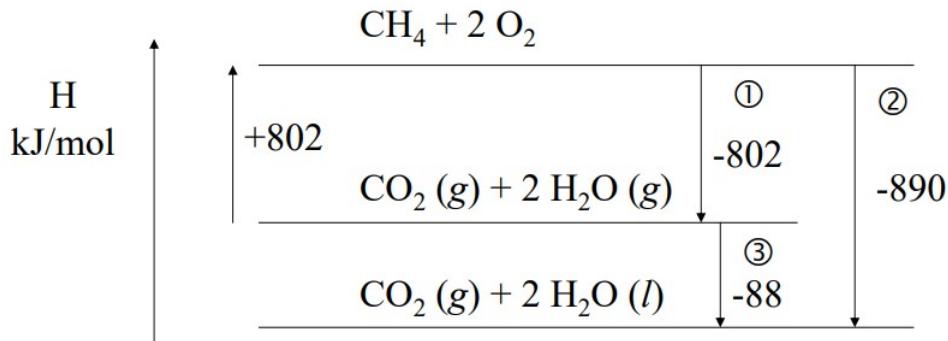
1. **Esotermica:** $\Delta H_{sist} < 0$ (calore ceduto all'esterno);
2. **Endotermica:** $\Delta H_{sist} > 0$ (calore assorbito dall'intorno);

Un esempio di reazione esotermica è la combustione del metano:

1. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad T=100.1 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta H = -802 \text{ Kj/mol}$
2. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad T=99.9 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta H = -890 \text{ Kj/mol}$

Qual è l'entalpia della reazione $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$? Attraverso il grafico sopra si deduce che è 44 Kj/mol.

Legge di Hesse *In un processo a più stadi l'energia messa in gioco nei più stadi, il ΔH complessivo è somma del ΔH dei singoli stadi.*



Ciclo termochimico della reazione

Calcolo ΔH di reazione delle entalpie di formazione delle sostanze

- Definire lo stato standard di una sostanza: **è la forma più stabile di quella sostanza alla pressione atmosferica e alla T considerata;**
 - Il carbonio in natura si trova sotto forma di grafite o diamante, tuttavia la grafite è al forma più stabile nel tempo.
 - L'acqua a temperatura ambiente e alla pressione atmosferica avrà come forma standard quella liquida, l'acqua a una temperatura di 150 °Cavrà una forma standard gassosa.
- Entalpia di formazione standard di una sostanza: ΔH_f è l'**entalpia standard di formazione di una mole di composto degli elementi (tutti allo stato standard).**

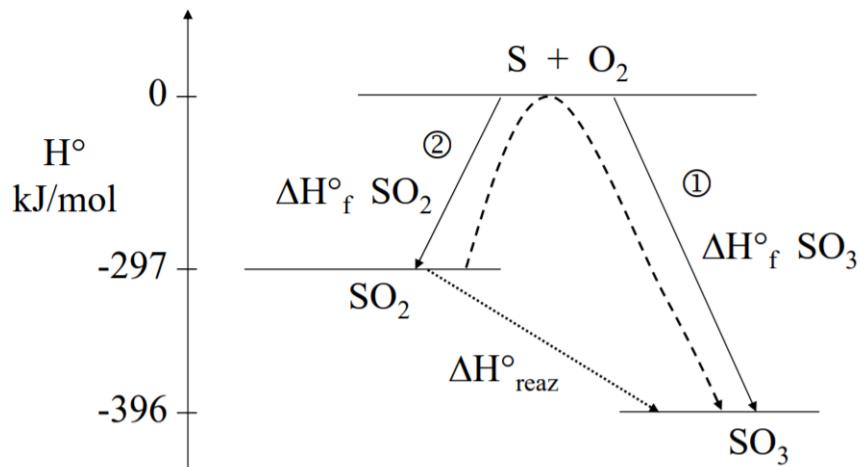
Esempio: calcola $\Delta H_f[\text{CH}_4(\text{g})] = \Delta H_{reaz}$ di $\text{C(1,graf)} + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

2.2 Calcolare la variazione di entalpia di una reazione

Consideriamo per esempio la reazione $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$.

- Il $\Delta H_f[\text{SO}_3(\text{g})]^\circ = -396 \text{Kj/mol}$, ed equivale alla variazione di entalpia della reazione $2 \text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$;
- Il $\Delta H_f[\text{SO}_2(\text{g})]^\circ = -297 \text{Kj/mol}$, ed equivale alla variazione di entalpia della reazione $\text{S}^+\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$.

La reazione iniziale quindi può essere vista come un ciclo di reazioni, e ponendo lo zero dell'entalpia nello stadio di O_2 e S, allora la reazione può essere vista come:



Ciclo termochimico della reazione

Dunque il $\Delta H_f^\circ = 2\Delta H_f^\circ[SO_3] - \Delta H_f^\circ[SO_2]$. Universalmente quindi la **Legge di Hess** può essere riscritta come:

$$\Delta H_{reaz}^\circ = \sum_{prod} \Delta H_f^\circ - \sum_{reag} \Delta H_f^\circ \quad (2.3)$$

Perchè ΔH_f° dell'ossigeno è 0? Per definizione, perchè in questo caso la reazione avveniva a 25 °C, cioè ad una condizione standard. Se la reazione però viene fatta avvenire ad una temperatura più alta, allora sia i prodotti che i reagenti ottengono del calore in più, ma poiché a noi interessa la variazione di entalpia, la loro differenza si annulla. Questo quando non ci sono passaggi

di stato.

Capitolo 3

Struttura dell'Atomo

A metà dell'800 sono state fatte osservazioni sperimentali, attraverso esperimenti di spettroscopia di assorbimento ed emissione. In questi esperimenti si prende un gas rarefatto in un recipiente i cui atomi vengono fatti eccitare attraverso un fascio di radiazione elettromagnetica.

1. Gli atomi emettono una radiazione che viene fatta passare attraverso una fenditura e attraverso un prisma. La luce che esce colpisce uno spettro di emissione;
2. Un fascio di luce bianca colpisce gli atomi del gas rarefatto e la luce che esce viene raccolta in uno spettro di assorbimento;

E' un metodo per conoscere gli elementi presenti nelle stelle.

3.1 Doppia natura della particella

Luce come radiazione elettromagnetica La velocità della luce equivale a $\nu\lambda = c$. Nel 1905 Einstein scopre il fotone, un pacchetto di energia che si propaga, e questa energia equivale a $E = h\nu$, $E = h\frac{c}{\lambda}$.

L'energia della radiazione elettromagnetica di un'onda di lunghezza λ è uguale all'energia scambiata con l'atomo (conservazione dell'energia). L'assorbimento o l'emissione di energia sono permessi se la luce passa da un certo livello permesso.

Bohr Nel 1915 Bohr propone il modello planetario dell'atomo, in cui gli elettroni orbitano attorno al nucleo. Tuttavia Bohr utilizza la fisica classica per spiegare l'atomo, e questo non funziona quando la particella diventa dia un corpuscolo che un'onda.

Meccanica quantistica Nell'effetto **fotoelettrico** un metallo è colpito da un fotone di una lunghezza d'onda appropriata. Questo metallo quindi rilascia elettroni. Dunque la luce (un'onda) può essere vista come una particella. Nel 1924 de Broglie dimostra il dualismo onda e particella, in cui la lunghezza d'onda di un corpo di massa m , $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Perchè la lunghezza d'onda di un oggetto qualunque non è visibile? Perchè la costante di Planck è un numero molto piccolo che se diviso per una massa macroscopica restituisce un numero ancora più piccolo, quindi è trascurabile. Tuttavia un'elettrone ha una lunghezza d'onda del valore di un angstrom.

Dawson e Gerner, nel 1927 mandano un fascio di elettroni attraverso una fenditura e c'è un'immagine di diffrazione, cioè gli elettroni possono essere visti come un'onda. Se una particella in movimento ha un'onda associata, come si può dire dove questa è nello spazio? E' un problema pratico e concettuale:**Principio di Indeterminazione di Heisenberg**.

$$\delta x * \delta v \geq \frac{h}{4\pi m} \quad (3.1)$$

Non si può conoscere intrinsecamente sia la posizione che la velocità di una massa molto piccola. Cioè non è nemmeno conosciuta la traiettoria dell'elettrone, non sono ben definite la posizione e la velocità.

3.2 Orbitali

Si definisce la probabilità dell'elettrone di stare in una determinata regione dello spazio. Nel 1926 **Schrodinger** trova un'equazione in grado di calcolare la probabilità che l'elettrone si trovi in un determinato punto. La funzione d'onda è:

$$\Psi(x, y, z) : |\Psi(x, y, z)|^2 \quad (3.2)$$

Ψ restituisce sempre un numero maggiore o uguale a zero (l'equazione funziona anche con i numeri complessi). Attraverso questa equazione si possono trovare delle regioni di spazio in cui la probabilità che l'elettrone sia in quella posizione è circa del 98, 99%. Queste regioni sono chiamate orbitali.

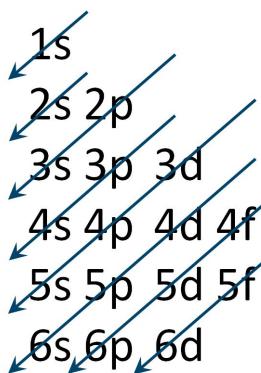
Ogni atomo è descritto tra tre numeri quantici:

1. **n**: numero quantico **principale** (1,2,3...), indica il livello energetico quantizzato;
2. **l**; numero quantico **azimutale** (0,1,2,3,...,n-1), indica la forma dell'orbitale;

3. m_l : numero quantico **magnetico**, indica l'orientamento dell'orbitale ($0, \pm 1, \dots, \pm l$).

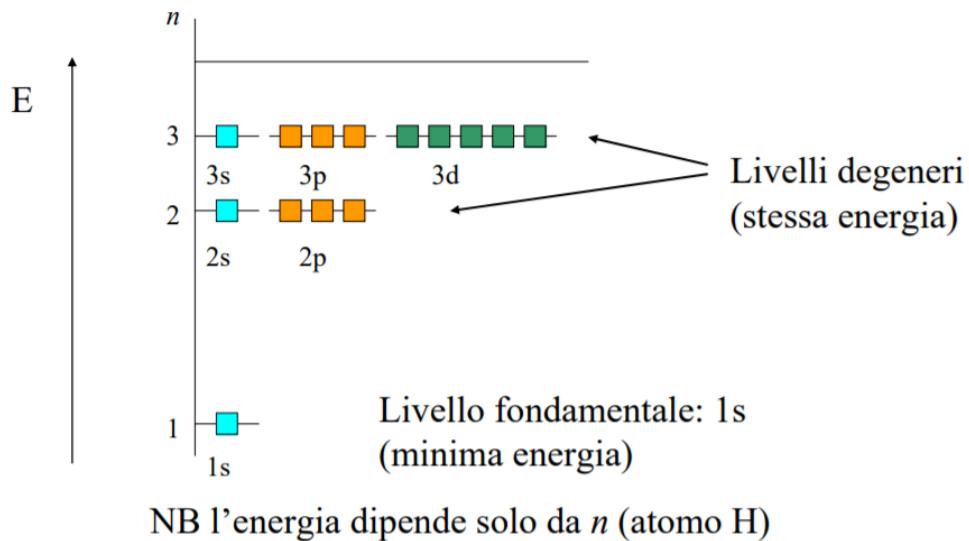
	n	l	sotto-livello	m_l	nome	n. orbitali	forma
•	1	0	1s	0	1s	1	<u>1s</u>
•	2	0	2s	0	2s	1	<u>2s</u>
		1	2p	-1,0,+1	2p _{x,y,z}	3	<u>2p</u>
•	3	0	3s	0	3s	1	<u>3s</u>
		1	3p	-1,0,+1	3p _{x,y,z}	3	
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	3d...	5	<u>3d</u>
•	4	0	4s	0	4s	1	
		1	4p	-1,0,+1	4p _{x,y,z}	3	
		2	4d	-2,-1,0,+1,+2	4d...	5	
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	4f...	7	

Possibili numeri quantici



Principio di Riempimento

Quando nell'atomo di H l'elettrone si trova nell'orbitale 1s, si dice che è nello **stato fondamentale**. Affinché l'elettrone occupi l'orbitale successivo 2s allora deve essere fornita all'atomo la quantità di energia necessaria all'elettrone per passare al livello successivo.



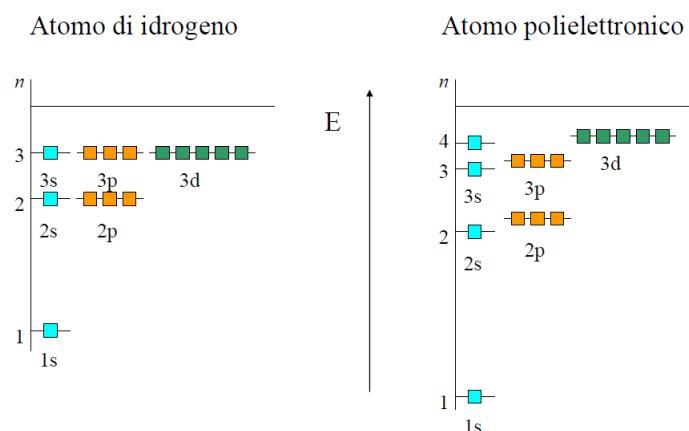
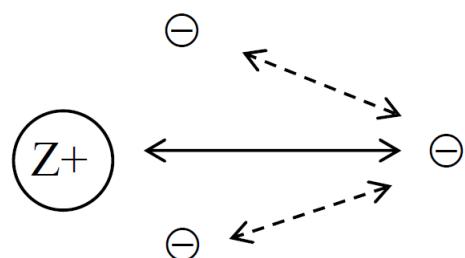
Schema energia dei livelli energetici

Esiste inoltre il numero quantico di **spin**, che indica il **momento magnetico quantizzato**, cioè la rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse. Può assumere valori di $m_s = \pm \frac{1}{2}$

3.3 Atomi poli elettronici

Negli atomi con più elettroni, dove si posizionano questi attorno al nucleo? Si è scoperto che gli orbitali presenti per l'atomo di H non differiscono di molto da quelli degli altri atomi. Quindi tutti gli atomi hanno gli stessi numeri quantici e la stessa geometria. Bisogna evidenziare il fatto che al crescere del numero di protoni nel nucleo aumenta il numero di elettroni esterni quindi la carica complessiva è bilanciata. Tuttavia bisogna sottolineare che gli elettroni avendo la stessa carica tendono a respingersi fra di loro, quindi gli elettroni **si posizionano in modo da minimizzare le repulsioni fra di loro**. Consideriamo l'immagine seguente:

L'elettrone più lontano **non risente di tutta la carica del nucleo, perché questa viene schermata dagli elettroni più interni**. Risentirà della carica del nucleo meno quella di due elettroni. Se immaginiamo più elettroni nello stesso livello, se uno si avvicina al nucleo un altro elettrone si allontana perché risente della forza repulsiva dell'elettrone più vicino al nucleo.



Dal diagramma sopra si vede come negli atomi polielettronici gli orbitali 2 e 3 non sono sullo stesso livello energetico (rispondono al principio di Aufbau). Inoltre l'elettrone nell'orbitale 1s nell'atomo poli elettronico affinchè venga spostato ad una distanza infinita dal nucleo richiede più energia rispetto quello dell'atomo di H, questo perchè la carica nucleare esercitata sul primo elettrone è maggiore (essendoci più protoni).

Negli atomi poli elettronici qual è lo stato fondamentale (cioè di energia minore)? **Gli elettroni sono disposti negli orbitali a meno energia disponibile.**

Principio di Esclusione di Pauli Formulato nel 1924, secondo questo Principio ogni elettrone in un atomo può avere un solo insieme di quattro numeri quantici n, l, m_l, m_s . L'unico numero che può cambiare quindi è il numero quantico di spin che assume valori per $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Ovvero **ogni orbitale può avere al massimo due elettroni con spin antiparallelo**.

In parole povere:

- Orbitali s: massimo 2 elettroni;

- orbitali p: massimo 6 elettroni;
- orbitali d: massimo 10 elettroni;

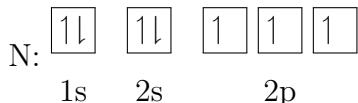
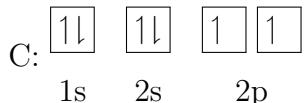
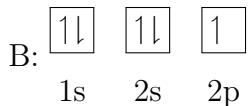
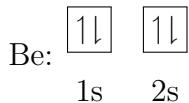
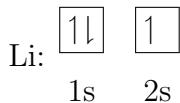
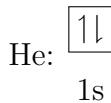
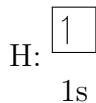
Regola di Hund Se un sottolivello non è completo, allora gli elettroni occupano il massimo numero di orbitali, e si dispongono con spin antiparallelo.

Per esempio tre elettroni nel 2p si dispongono in questo modo:

2p



La disposizione degli elettroni negli atomi segue il principio di **aufbau**, o di costruzione.

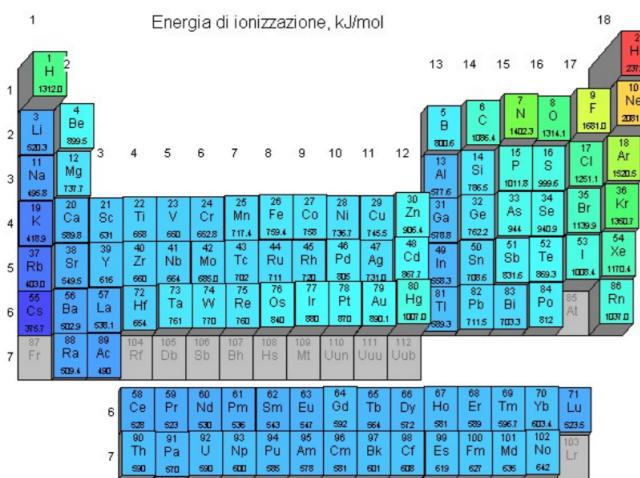


NB La tavola periodica è divisa in non-metalli e metalli. I primi tendono ad avere come orbitale principale gli "p", i metalli invece hanno come orbitale principale gli "s". Se consideriamo per esempio gli elementi Ag, Cu e Au hanno lo stesso comportamento perchè hanno l'orbitale 4s esterno.

Ci sono alcune eccezioni che non seguono il principio di Aufbau, come il Br che dovrebbe avere 4 elettroni nel 3d e 2 nel 4s.

3.4 Proprietà della tavola periodica

Energia di Ionizzazione "E' l'energia necessaria per strappare un elettrone da un atomo e portarlo a distanza infinita". Equivale al ΔH_{reaz} della reazione seguente: $\text{El(g)} \longrightarrow \text{El}^+ + \text{e}^-$. Equivale a ΔH_{reaz} perché equivale all'energia come calore ceduto dal sistema.

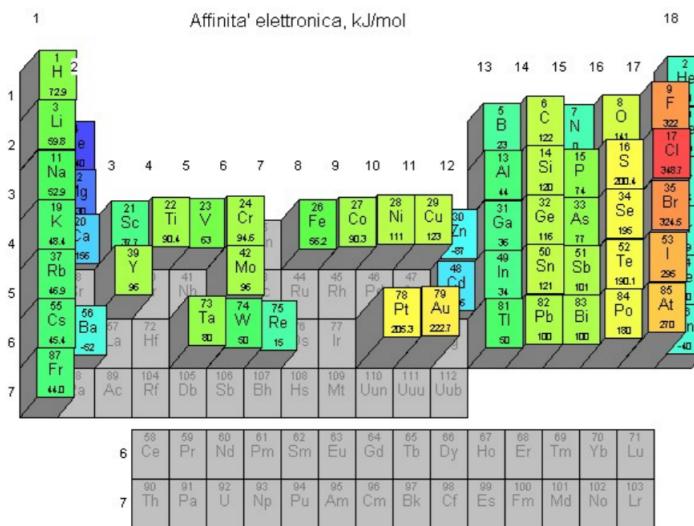


- Se ci muoviamo orizzontalmente l'energia di ionizzazione cresce (da sx a dx);
- Se scendo all'interno del gruppo trovo un'energia di ionizzazione sempre minore (Più alta He e più bassa Cs);

Gli elettroni che riempiono gli orbitali risentono di una carica nucleare sempre più grande, quindi sono attratti più fortemente dal nucleo. L'energia di ionizzazione cala se scendo all'interno dei gruppi perché per esempio come nel Na, l'ultimo elettrone si trova nell'orbitale 3s, dunque risente di una carica nucleare effettiva minore perché gli altri elettroni negli orbitali 2 scherzano questa carica. Più scendo la carica nucleare effettiva è minore (perché aumenta il numero di elettroni). A parità di carica nucleare effettiva se un elettrone è più esterno allora sarà più facile da portare via, quindi l'energia di ionizzazione è minore.

Affinità Elettronica "E' l'energia necessaria per strappare un elettrone dall'anione con carica -1". Equivale al ΔH_{reaz} di $\text{El}^- \longrightarrow \text{El(g)} + \text{e}^-$.

N.B. In alcuni testi la definizione di affinità elettronica è l'energia della reazione contraria. Poiché il nostro punto di vista coincide con quello del sistema, e poiché ΔH è una funzione di stato, l'affinità elettronica avrà lo stesso valore ma con segno opposto.



Nella tabella che indica le affinità elettroniche di alcuni elementi, alcune non sono riportate perché per alcuni elementi è quasi impossibile formare un anione di quell'elemento.

Il massimo delle affinità elettroniche si trova per gli elementi del VII gruppo, ovvero quegli elementi che hanno un orbitale incompleto per un elettrone, quindi la carica nucleare è molto efficiente nel attrarre a sé gli elettroni dell'atomo più uno.

Raggi Atomici I raggi atomici possono essere definiti per atomi isolati, oppure quando degli atomi formano un composto (come vedremo noi). Anche i raggi atomici hanno un ordinamento sistematico. Diminuiscono da sx a dx (lungo i periodi), mentre aumentano lungo i gruppi dall'alto verso il basso.

N.B. Energia di ionizzazione e i raggi atomici sono speculari fra loro, questo perché spostandosi verso destra la carica nucleare aumenta, quindi gli elettroni tendono ad essere più attratti dal nucleo. Il raggio di un composto

$$1 \text{ pm} \equiv 10^{-12} \text{ m} = 10^{-3} \text{ nm} (=10^{-2} \text{ \AA})$$

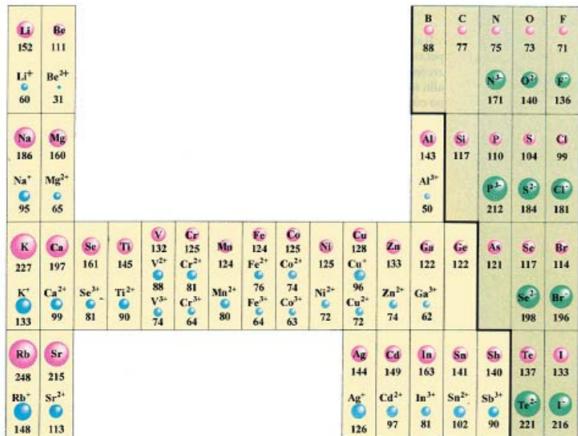


Figura 10-9
Un confronto tra alcuni raggi atomici e ionici.

diminuisce.

Scendendo verso il basso, l'elettrone più esterno si trova in orbitali sempre più grandi (è facile da posrtare via) quindi le dimensioni aumentano.

Raggi Ionici

1. I cationi dei metalli hanno un raggio minore rispetto quello di partenza, perché togliendo un elettrone la carica nucleare è più efficace essendoci meno forze repulsive tra gli e^- .
2. Gli anioni (ioni dei non metalli) hanno i raggi atomici più grandi rispetto quelli di partenza perché aggiungendo un elettrone ci sono più forze repulsive quindi gli elettroni tendono a stare più lontani dal nucleo.

Gruppi di atomi isoelettronici A parità di elettroni, più la carica nucleare aumenta più il raggio è minore.

Capitolo 4

Legami chimici

Elettroni di Valenza Gli elettroni più esterni servono per formare legami chimici. Ci è in aiuto la notazione di **Lewis** che serve per contare gli elettroni esterni.

4.1 Legame Ionico

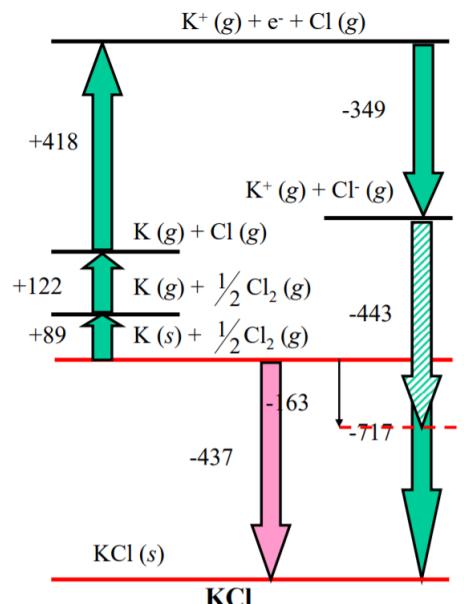
Quando si parla di composti ionici non può essere individuata una singola molecola. Per comprendere al meglio si formano i composti ionici consideriamo K^+Cl^- . Il potassio in ambiente è un metallo solido, mentre il Cl_2 è un gas. La reazione è: $K(s) + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow K^+Cl^-$.

L'energia per formare K^+ equivale all'energia di ionizzazione del potassio. Esiste inoltre un'**energia potenziale** che trae assieme due ioni di carica opposta. Un particolare non da poco è che sperimentalmente si ha l'energia di ionizzazione del potassio **come gas** e non come solido per definizione. Quindi nel complesso devo calcolare: **energia di ionizzazione, affinità elettronica** (per il Cl) e **l'energia potenziale**. Prima però **devo formare gli atomi isolati gassosi**.

1. $K(g) \longrightarrow K^+ + e^-$, $\Delta H = EI = +418Kj/mol$, dove "EI" sta per energia di ionizzazione;
2. $Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-$, $\Delta H = AE = -349Kj/mol$, dove "AE" sta per affinità elettronica;
3. Quanto ci guadagna il sistema dalla reazione $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+Cl^-$? $\Delta H_{tot} = +69Kj/mol$, che è svantaggioso per il sistema;

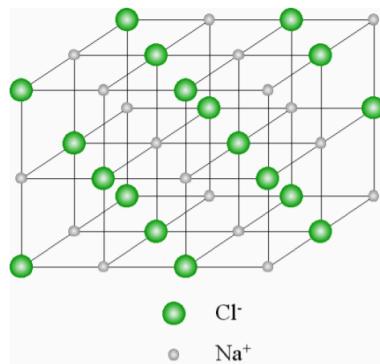
4. Dobbiamo considerare l'**energia potenziale elettrica** $E_{pot} = 1.39 * 10^3 \frac{K^+ Cl^-}{r} Kj/mol = -443 Kj/mol$, per $r = 3.14$ Angstrom (valore sperimentale)

Tuttavia il K è un solido metallico che deve essere sublimato per formare un atomo gassoso. Inoltre il Cl ha bisogno di una reazione che **dissoci** la molecola (in particolare $\frac{1}{2}$ di mole di Cl_2 per formare una mole di Cl).



Ciclo di Born-Haber per il $K^+ Cl^-$

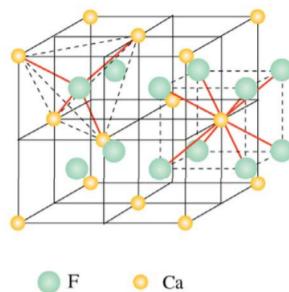
Ciclo di Born-Haber e bilancio energetico Come si vede dalla figura l'energia ricavata dalla reazione $K(g) + Cl(g) \rightarrow K^+Cl^-$ è di $-163 kJ/mol$, **tuttavia sperimentalmente** $\Delta H_{tot} = -437 Kj/mol$. Questo perchè l'energia calcolata tiene conto di solo due atomi: uno di K e uno di Cl. Tuttavia dovrebbe tenere conto di più cariche, perchè una carica non attrae solo un'altra carica di segno opposto **ma molteplici**. E queste cariche si dispongono in modo schematico seguendo un **reticolio ionico**.



Reticolo Ionico Il reticolo ionico dà la struttura ai cristalli di NaCl. Un reticolo è la disposizione degli atomi che evidenziano la geometria del composto ionico. Si considera la cella elementare (in questo caso un cubo), e ogni faccia del cubo è anche faccia di un altro cubo. Inoltre ogni ione Na⁺ è legato a sei ioni Cl⁻.

Metto assieme ioni con la stessa carica, ma soprattutto di carica opposta: le distanze vengono ottimizzate, perché ogni ione si circonda di cariche opposte, quindi gli atomi non possono considerarsi isolati. Di conseguenza l'energia in gioco è di -717Kj/mol . Questa energia viene chiamata **energia reticolare** ed è definita come *"l'energia che si forma il reticolo ionico a partire dagli atomi isolati"*.

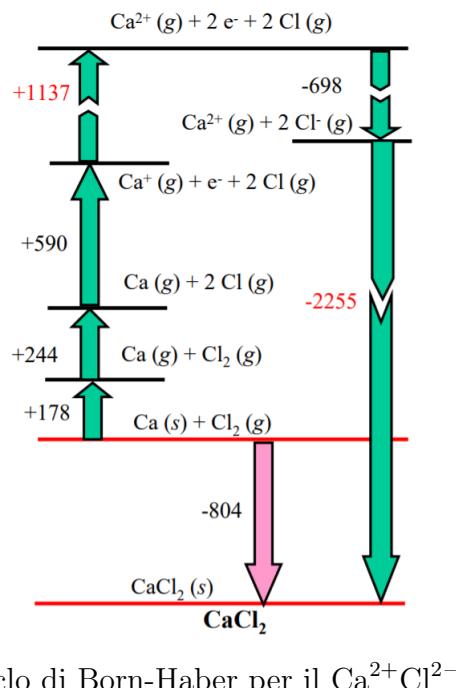
Abbiamo visto un esempio in cui il rapporto è 1:1, tuttavia esistono casi in cui il rapporto può essere 1:2, come nel CaCl₂ oppure CaF₂.



Reticolo Ionico Ca²⁺F²⁻

Il reticolo ionico è molto più complesso di quello precedente. In questo caso ogni Ca²⁺ è a contatto con 4 + 4 F²⁻, e ogni F²⁻ è a contatto con 4 Ca²⁺.

Per il Ca²⁺Cl²⁻ il salto energetico per formare Ca²⁺ è molto dispendioso (ben $+1137\text{Kj/mol}$), tuttavia alla fine si raggiunge un livello di energia in-

Ciclo di Born-Haber per il $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^{2-}$

terna al sistema inferiore di ben -804 kJ/mol , quindi la formazione avviene normalmente.

Se facessi lo stesso con il K dovrei prendere il secondo elettrone più esterno, ma questo ha un costo spropositato, quindi non si formerà mai.

Proprietà dei solidi ionici

1. Sono strutture ordinate: ogni ione è vicino a quello di carica opposta;
2. Se tagliassi il cristallo avrei sempre facce lisce e ordinate che seguono la geometria del reticolto cristallino;
3. Le forze repulsive evitano che ioni con la stessa carica stiano vicini, quindi hanno una **ottima resistenza alle deformazioni**;
4. Se ioni con la stessa carica sono vicini per le forze repulsive il solido si **frattura**. Quindi il solido è **fragile**, cioè si frattura ma **non ci sono deformazioni**;
5. Per fondere il solido ionico devo vincere tutte le forze tra gli ioni, quindi le temperature di fusione sono molto alte ($T_{fus}[\text{NaCl}] = 801^\circ\text{C}$, $T_{fus}[\text{MgO}] =$

2800°C, infatti il MgO è usato come materiale refrattario negli alti fornì industriali. La temperatura è più alta perchè calcolando il prodotto delle cariche (presente nella definizione di energia potenziale) per NaCl è -1, per MgO è -4;

6. Se gli ioni sono bloccati il solido è isolante elettrico, altrimenti se gli ioni sono liberi, ovvero se il solido è in soluzione o fuso le cariche possono muoversi e fa da conduttore;

4.2 Legame Covalente

Il legame covalente è presente in molecole come l'acqua o il metano, molecole che si trovano in forma liquida o in forma gassosa a temperatura ambiente. Sono composti **facili da deformare** e **sono isolanti elettrici**.

Osservazione di Lewis Lewis si accorge che i legami covalenti sono formati da coppie di atomi messi in condivisione fra atomi. I due elettroni che partecipano al legame si posizionano a metà strada tra i due nuclei. Ciascun elettrone risente dell'attrazione del proprio nucleo e dal nucleo dell'altro atomo. Questi due elettroni sono condivisi e valgono allo stesso modo per entrambi gli atomi. Quindi alla fine **l'intero sistema va ad un livello di energia più basso**.

I legami covalenti possono essere anche **doppi o tripli**. Gli atomi infatti tendono a fare il massimo numero di legami possibile, per cercare lo stato di **minima energia**. Quando gli atomi si legano. Solitamente quando gli atomi si legano utilizzano gli elettroni presenti negli orbitali più esterni, per arrivare ad un energia del sistema minore.

Inoltre più gli elettroni sono vicini più questi tendono a respingersi fra loro, quindi il numero di legami oltre un certo punto non può arrivare.

4.3 Legame Dativo

Il legame dativo si verifica quando il doppietto di elettroni è condiviso da un solo atomo.

Alcune eccezioni Una molecola come NO non ha il livello esterno non completo, quando si forma il legame un elettroni rimane da solo, quindi è chiamato **radicale** e tende a reagire. Questa molecola ha un momento magnetico ed è detta **paramagnetica**.

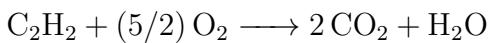
4.4 Energia di Legame

L'energia di legame è l'energia necessaria per formare dei legami tra due atomi. L'energia di legame viene sempre riportata come valore medio. I legami multipli hanno un'energia sempre maggiore di quelli semplici:

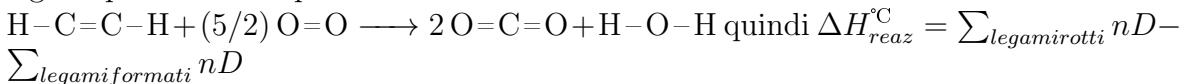
- $D(C-C) = 348 \text{ kJ/mol}$
- $D(C=C) = 614 \text{ kJ/mol}$
- $D(C\equiv C) = 839 \text{ kJ/mol}$

L'energia di legame aumenta senza mai diventare il doppio o il triplo dell'energia del singolo legame, questo perché ci sono più elettroni vicini tra di loro che si respingono a vicenda.

Esercizio Si calcoli l'energia di reazione data dalla reazione di combustione dell'etilene.



Anzichè calcolare la variazione di entalpia attraverso la formula di Hess, facciamo finta di rompere i legami per formare gli atomi isolati per poi fare i legami per formare i prodotti.



In questo caso $\Delta H_{reaz}^{\circ} = -1220 \text{ kJ/mol}$. Tuttavia attraverso la Legge di Hess risulta che ΔH_{reaz}° è di 1255 kJ/mol , questo perchè l'energia dei singoli legami è una media.

4.5 Proprietà dei legami chimici

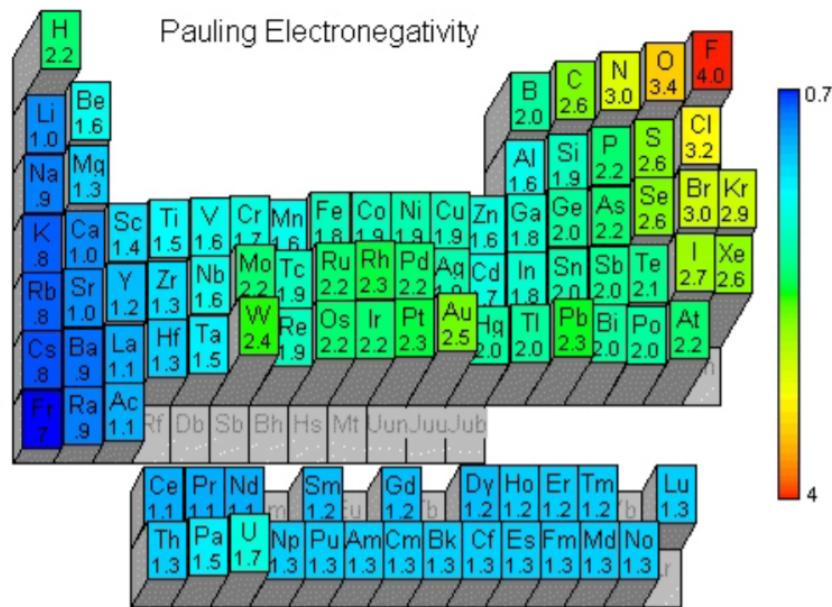
4.6 Elettronegatività

L'elettronegatività è la tendenza di un atomo di attirare a sé gli elettroni di legame (quindi non ha senso definire l'elettronegatività per un solo atomo). Pauling ha definito una scala:

- L'elettronegatività cresce lungo i periodi da sx a dx (perchè cresce la carica nucleare)
- Diminuisce lungo i gruppi dall'alto verso il basso, perchè aumenta il numero di elettroni esterni

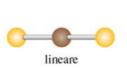
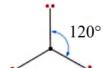
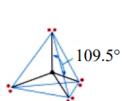
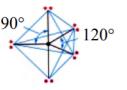
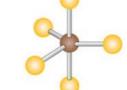
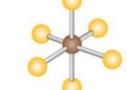
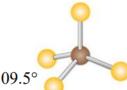
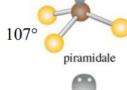
Pauling inoltre afferma che: *l'energia di legame fra atomi diversi A-B, è maggiore della media fra le energie di legame tra atomi uguali A-A, B-B.* Questo perché quando un atomo attira verso di sé un elettrone si forma nella molecola un polo positivo e uno negativo che tendono ad attrarsi, si forma dunque una componente **elettrostatica**.

- Covalente puro: differenza elettronegatività ≈ 0.7 ;
- Covalente polare: $0.7 \leq \text{differenza elettronegatività} \leq 2.2$;
- Legame ionico: differenza elettronegatività ≥ 2.2 ;



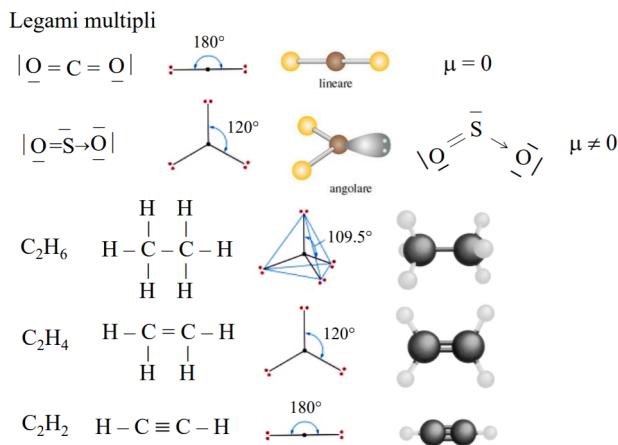
4.7 VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion: le coppie di elettoni si respingono tra di loro nello spazio.

n. coppie	disposizione	geometria	esempio
2		 lineare	BeCl_2
3		 trigonale planare	BF_3
4		 tetraedrica	CH_4
5		 trigonale bipiramidale	PCl_5
6		 ottaedrica	SF_6
4	0	 tetraedrica	CH_4
3	1	 piramidale	NH_3
2	2	 angolare	H_2O

4.8 Legami delocalizzati

In materiali come la grafite un atomo di carbonio si lega ad altri tre atomi di carbonio, e gli atomi si posizionano in piani paralleli. Ogni carbonio ha



un elettrone che non forma alcun legame sullo stesso piano, ma si formano **legami delocalizzati a partire da elettroni mobili**, parallelamente ai piani. Se gli elettroni sono mobili significa che c'è **conduzione elettrica** (grafite nelle pile a stilo). La grafite inoltre è detto **materiale anisotropo** perché è presente conduzione elettrica nella stessa direzione dei piani ma non perpendicolarmente ad essi.

4.9 Metalli

I metalli cedono fortemente elettroni per formare cationi. Si dice che la loro struttura è formata da **cationi in un mare di elettroni** che si muovono liberamente. Per questo motivo se si dovesse aumentare la T di un metallo, aumenta l'energia cinetica degli elettroni e c'è trasferimento di calore dalla parte calda a quella fredda del metallo. I metalli sono anche conduttori elettrici.

A differenza dei solidi ionici i metalli sono **malleabili** (si possono deformare senza rottura) e **duttili**, cioè possono essere lavorati in fogli. Le leghe metalliche sono l'insieme di due o più metalli, per formare un metallo con proprietà migliorate. Per esempio l'ottone (rame più zinco) e la lega del saldatore (cristalli di stagno e piombo).

Capitolo 5

I Gas perfetti

Quando si parla di gas perfetti si parla di equazioni che non descrivono una situazione ideale e irrealizzabile, ma descrivono un modello semplice che si verifica nella realtà, perché le equazioni partono da dati sperimentali a cui poi si sono aggiunte le teorie matematiche e fisiche. Lo stato di ogni gas è definito dalle seguenti variabili:

1. **Pressione**, misurata in atmosfere. $1atm = 1.01310^5 Pa(N/m^2) = 760mmHg(Tor)$
2. **Volume**, lo spazio occupato dal gas. $1L = 1dm^3$
3. **Temperatura** in kelvin
4. **Moli**, la quantità di materia

Equazione dei gas ideali

$$PV = nRT \quad (5.1)$$

con $R = 0.082 \frac{atmL}{molK} = 8.31 \frac{j}{molK}$ ed è chiamata **costante universale dei gas**

5.1 Alcune trasformazioni

Trasformazione Isobara In una trasformazione a pressione costante e numero di moli fisso allora $V \propto T$. Infatti

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = cost$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Trasformazione Isocora In una trasformazione a volume costante e numero di moli fisso allora $P \propto T$. Infatti

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{cost}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Trasformazione isoterma In questa trasformazione $PV = \text{cost}$.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Trasformazione a P,T costanti In questa trasformazione $V \propto n$.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

5.2 Teoria Cinetica dei Gas

La teoria cinetica dei gas si basa su particelle molto piccole e che non interagiscono fra di loro. Le particelle in movimento colpiscono le pareti del contenitore causando un urto. La forza degli urti diviso la superficie colpita restituisce la pressione.

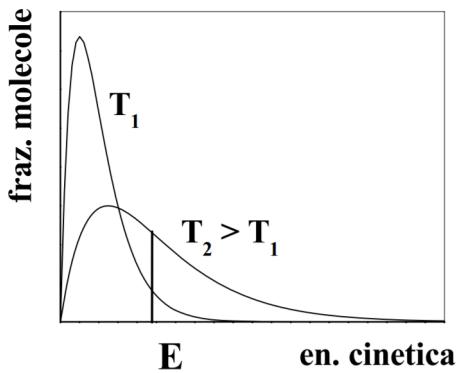
L'energia cinetica di queste molecole è uguale a $E_{\text{cin}} = (\text{cost})RT$. Per i gas non essendoci alcuna forza repulsiva o attrattiva tra le particelle $E_{\text{pot}} = 0$.

L'energia cinetica può essere anche riscritta come $E_{\text{cin}} = 1/2mv^2N_{av}$. Tuttavia $mN_{av} = M$. Alla fine: $E_{\text{cin}} = 1/2Mv^2 \propto T$, questa però è l'energia cinetica media, perché una particella potrebbe essere molto veloce, una molto lenta, e con un urto elastico le velocità potrebbero scambiarsi.

La $\bar{v} \propto \sqrt{T/M}$, quindi all'aumentare di T aumenta \bar{v} . Analogamente un gas con T uguale al precedente ma M maggiore, deve avere una \bar{v} minore.

Nel grafico il numero di particelle con un'energia cinetica maggiore di E_a equivale all'area sottesa a destra di E_a . Infatti all'aumentare della Temperatura aumenta il numero di molecole con energia maggiore o uguale a E_a . Questo perchè all'aumentare della T aumenta la \bar{v} . La funzione è la seguente:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{5.2}$$



Distribuzione di Maxwell-Boltzman

Infatti:

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{-E_a}{RT}} = \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\infty} = 0$$

cioè il numero di particelle con un'energia maggiore o uguale a E_a per T all'infinito è 0.

5.3 Fattore di Comprimibilità

Il fattore di comprimibilità z equivale a:

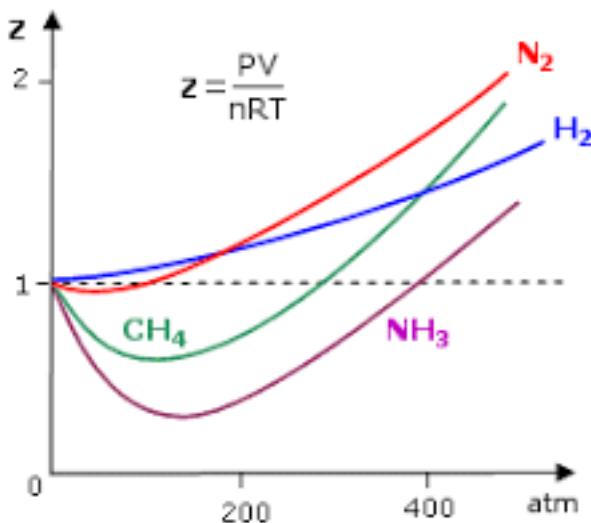
$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

Se infatti il gas è ideale $Z=1$, cioè il gas rimane tale. Sperimentalmente si osserva che:

Cioè a P elevate aumentano le forze attrattive e il gas occupa meno volume, tuttavia ad un certo punto se le molecole sono a contatto k diventa sempre più grande.

Dal grafico vediamo come nel punto M e N il gas si liqueface perché aumenta P . Ad una temperatua inferiore ai 31,1 °Csi verifica il passaggio di stato per pressioni molto alte, il gas si liqueface. $T = 31,1$ °Cè chiamata **temperatura critica**. Se $T_{gas} > T_c$ il gas non può liquefarsi, perchè per una T sufficientemente alta E_{cin} vince decisamente contro E_{pot} .

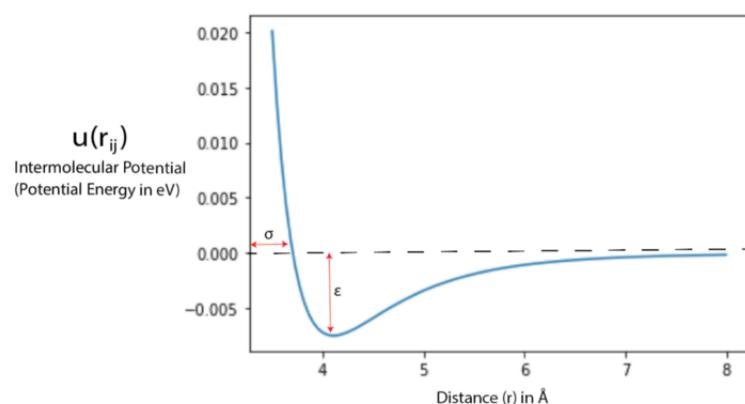
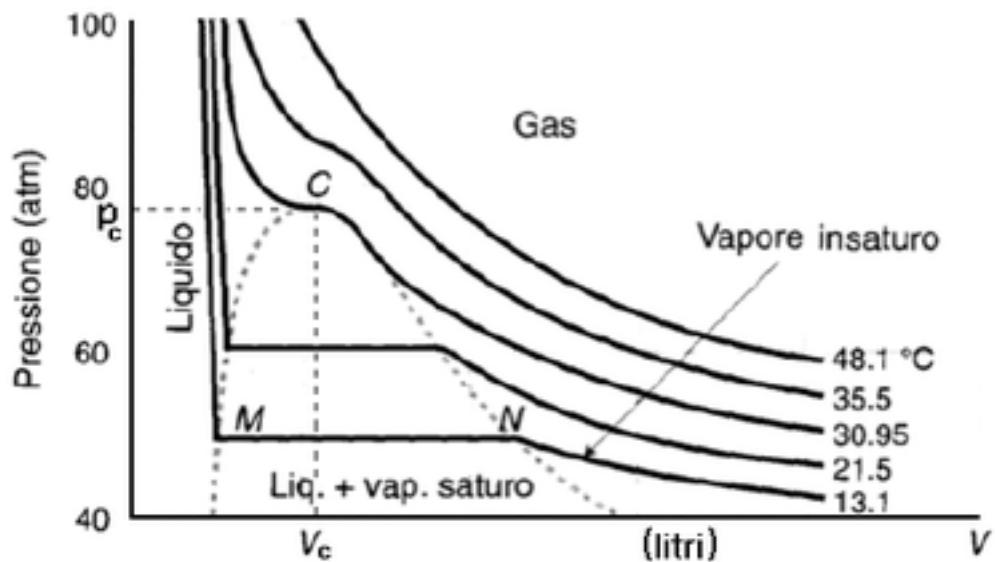
Si avrà attrazione per $r > r_{min}$ e viceversa si avrà repulsione. $E_{pot} = 0$ per $r \rightarrow \infty$.



Da dove nascono le interazioni fra molecole? Repulsione fra elettroni esterni tra molecole troppo vicine, oppure tra interazioni attrattive tra le molecole. Ponendo $E_{pot} = 0$, per $r \rightarrow \infty$.

1. **Ione-ion** $E_{pot} \propto (Q_a Q_b)/r$. Se Q_a e Q_b hanno lo stesso segno, e r diminuisce, allora E_{pot} diventa sempre più grande, se invece gli ioni hanno segno opposto l' E_{pot} cresce ma con segno meno.
2. **Ione-dipolo** $E_{pot} \propto (-Q_a \mu_b)/r^2$, perchè la carica di un dipolo si orienta in base alla carica dello ione.
3. **Dipolo-dipolo** $E_{pot} \propto (-\mu_a^2 \mu_b^2)/r^6$. L'energia potenziale si sente solamente quando r è molto piccolo, cioè i due dipoli sono molto vicini, perchè dipendono dalla sesta potenza del raggio.
4. **Dipolo - Dipolo indotto** $E_{pot} \propto (-\mu_a^2 \alpha_b)/r^6$, $\mu = \alpha E$. Quando un dipolo si avvicina ad una molecola questo fa polarizzare la molecola a causa del campo elettrico E secondo un fattore di **polarizzabilità** α . Più la molecola è polarizzabile più l'energia potenziale cresce.
5. **Dipolo istantaneo** $E_{pot} \propto (-\alpha_a \alpha_b)/r^6$. Una molecola può avere una carica istantanea a causa dello spostamento di elettroni, quindi può avere un **dipolo istantaneo**. Un dipolo istantaneo genera un dipolo indotto per un infinitesima unità di tempo, quindi si ha dell'energia potenziale.

I dipoli istantanei si presentano spesso tra molecole del settimo gruppo, come Cl e Br, tuttavia Br_2 è liquido, perchè? Il dipolo istantaneo si forma



dallo spostamento di elettroni. Più scendo nella tavola periodica tuttavia più aumenta il numero di elettroni esterni, che quindi sono più facili da spostare,

cioè da **polarizzare**, dando origine a dipoli indotti più grandi.

Capitolo 6

Proprietà di alcune molecole

6.1 Idrocarburi Saturi

Gli idrocarburi saturi sono idrocarburi senza doppi o tripli legami, hanno la forma del tipo $C_nH_{2n+2}^+$. Negli idrocarburi il momento di dipolo $\mu = 0$, perchè l'elettronegatività di carbonio e dell'idrogeno sono simili. Tuttavia più è lunga la catena di carbonio più le forze attrattive si sommano, generando forze intermolecolari più grandi. Sperimentalmente si osserva che gli idrocarburi a $P=1$ atm :

- $1 < n < 5$ atomi di carbonio sono in forma gassosa;
- $5 < n < 17$ atomi di carbonio sono in forma liquida;
- $n > 17$ sono solidi (parafina);

6.2 Anomalia H_2O

L'acqua a temperatura ambiente è un liquido, anche se non dovrebbe. Consideriamo le molecole del gruppo dell'azoto: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 . Più scendendo più gli elettroni dovrebbero essere polarizzabili, quindi forze intermolecolari maggiori. Tuttavia la temperatura di ebollizione di NH_3 è decisamente maggiore degli altri.

Lo stesso si verifica nel gruppo dell'ossigeno, dove H_2O ha una temperatura di ebollizione maggiore delle altre molecole. Questo perchè quando l'idrogeno si lega all'ossigeno rimane un protone scoperto (quello dell'H), L'ossigeno invece ha ancora due doppiette di elettroni, quindi si crea un'interazione molecolare tra questi elementi, e questa interazione è nota con il

nome di **legame a idrogeno**. Questa interazione intermolecolare si viene a formare con atomi molto elettronegativi (N, O, F). Anche molecole come alcoli o chetoni possono avere il legame a idrogeno.

Capitolo 7

Passaggi di stato

Una fase è la porzione omogenea di materia omogenea fino a livello molecolare.

7.1 Da liquido a vapore a T costante

Consideriamo un recipiente chiuso, con all'interno del liquido. Al suo interno molecole di liquido con un E_{cin} abbastanza alta diventano molecole gassose, e viceversa molecole di gas che si urtano fra loro e hanno una E_{cin} relativamente bassa diventano liquido. Si ha quindi **equilibrio dinamico** tra condensazione ed evaporazione quando per un numero di molecole che diventano gassose lo stesso diventa liquido. La pressione all'interno del contenitore quando si ha equilibrio chimico è detta **Pressione vapore**.

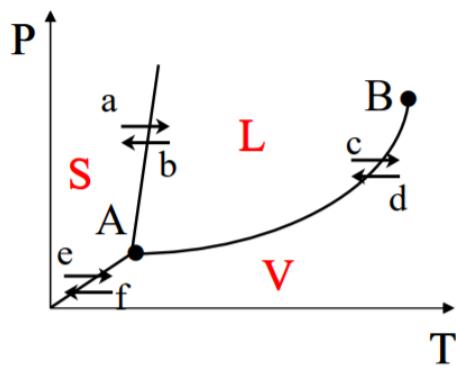
Quando la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna significa che il liquido bolle. Se la pressione di vapore aumenta assieme alla pressione esterna, aumenta anche la temperatura di ebollizione.

Principio di Le Chatelier Se io perturbo un sistema all'equilibrio, esso risponde spostando l'equilibrio stesso in modo da rendere minime le conseguenze della variazione imposta.

- Un aumento di pressione favorisce il passaggio da gas a liquido, e questo occupa meno volume, e dunque la pressione rimane costante (o varia di molto poco). In generale aumenta la fase con densità minore;

- Se riscaldo avviene un aumento di T , ma questo favorisce l'evaporazione (processo endotermico), quindi T aumenta di molto poco, e inoltre se il liquido dovesse bollire la T rimane costante;

7.2 I diagrammi di stato



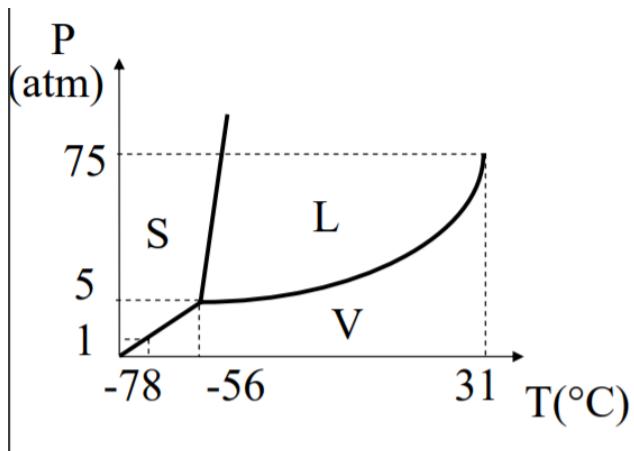
- A: **punto triplo**, pressione e T alla quale troviamo tutte e tre le fasi;
- B: **punto critico**, P e T necessarie alla liquefazione per compressione;
- a: fusione;
- b: solidificazione;
- c: evaporazione;
- d: condensazione (liquefazione);
- e,f: sublimazione (f: brinamento);

Spostamenti dell'equilibrio (1) Consideriamo un solido a pressione costante e arrivo a P e T necessarie per il passaggio di stato. Si applica il Principio di Lechatelier 7.1 e il sistema sposta l'equilibrio in modo da far diventare T costante.

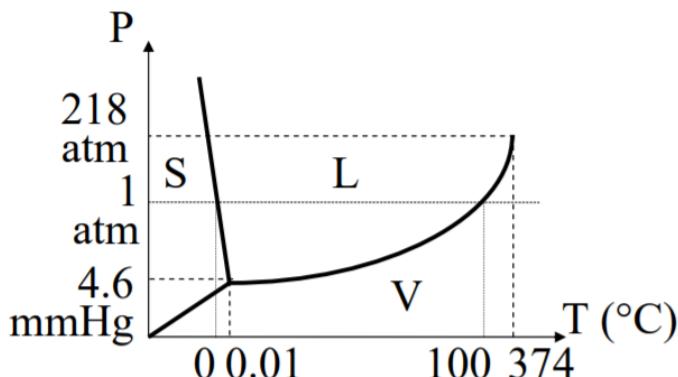
Allo stesso modo quando arrivo a P e T per l'evaporazione la T aumenta il meno possibile, cioè rimane costante.

(2) Ora consideriamo di avere T costante ma varia la pressione. La pressione aumenta fino a un punto in cui il vapore diventa liquido per il Principio

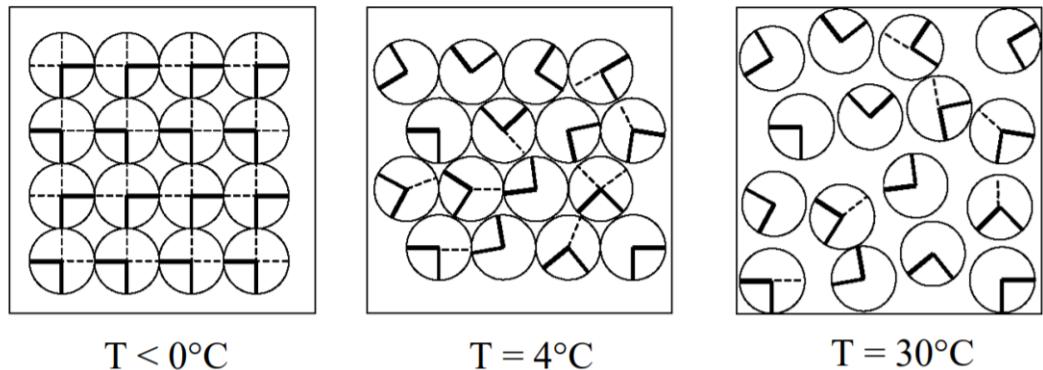
di Le Chatelier, perché il liquido occupa meno volume del vapore. Se fossi a T relativamente bassa e P aumenta ancora avviene il passaggio di stato da liquido a solido.



CO₂ L'anidride carbonica a P e T ambiente da solida diventa liquida per sublimazione. Il vapore che si osserva sono molecole di acqua che condensano.



H₂O Nell'acqua la fase liquida è la più densa, quindi il solido galleggia sull'acqua liquida. Questa proprietà è causata dalla disposizione delle molecole nel solido e nel liquido.



Capitolo 8

I Solidi

8.1 Solidi cristallini

I solidi cristallini hanno una struttura ordinata delle particelle costituenti.

Solidi Ionici Caratterizzati dalla ripetizione di ioni di carica opposta. Sono **cristallini, resistenti alla deformazione, fragili e con un'alta temperatura di fusione**.

Solidi metallici Formatì da cationi in un mare di elettroni mobili. Gli atomi sono legati attraverso un legame metallico. Hanno le proprietà di **essere duttili e malleabili, deformabili, e conducibilità elettrica e termica**.

Solidi Molecolari Gli atomi sono legati fra loro con legami covalenti polari, dunque ci sono forze intermolecolari tra le molecole (molto meno forti dei

legami covalenti). Sono **plastici, bassa temperatura di fusione e sono isolanti**.

Solidi Covalenti Ogni atomo è legato all'altro attraverso un legame covalente. Un solido covalente è come una singola enorme molecola caratterizzata da altri atomi legati tra di loro. I solidi covalenti hanno **la struttura ordinata di un solido cristallino e non ci sono elettroni mobili** (quindi isolanti). **Non si deformano**, anzi hanno un'alta resistenza allo sforzo meccanico, ma quando questo è troppo elevato si fratturano perciò sono **fragili**. Poichè per fondere un solido covalente si devono rompere tutti i legami covalenti la loro **temperatura di fusione è estremamente elevata**. Un solido covalente fuso non è conduttore, poichè si hanno atomi neutri.

A causa delle simili proprietà i solidi ionici e i solidi covalenti sono detti anche **materiali ceramici**. Esempio di questi materiali: diamante (solido covalente) o SiC (carburo di silicio; carborundum) che ha una durezza simile a quella del diamante (freni a disco nelle automobili); Silicio Cubico (quarzo) SiO_2 (silicio legato a quattro ossigeni, e un ossigeno legato a 2 Si). Oppure ancora Al_2O_3 , la ceramica utilizzata nelle candele dei veicoli o come rivestimento nei cavi dell'alta tensione.

$$T_{fus}\text{diamante} = 4000^\circ\text{C}; T_{fus}\text{SiC} = 2700^\circ\text{C}; T_{fus}\text{Al}_2\text{O}_3 = 2050^\circ\text{C};$$

8.2 Solidi Amorfi-Vetri Inorganici

Hanno una struttura totalmente disordinata.

Se scaldassi SiO_2 fino alla fusione, la struttura ordinata si perde. Rafreddo SiO_2 e lo scalda di nuovo. Non avviene più una fusione, cioè un passaggio di stato a T costante, ma avviene un *rammollimento* costante. Questo perchè raffreddando il fuso precedente, le molecole si bloccano in una **random network**, quindi si ci sono i legami covalenti, ma non c'è alcuna struttura ordinata. L'intervallo di temperatura entro il quale il solido ramollisce (e il rammollimento inizia con una T minore di quella di fusione) è chiamato T_G **temperatura di transizione vetrosa**.

Esiste un punto di rammollimento superiore a T_G in cui il solido può essere lavorato. Per SiO_2 è circa 1580°C , ed è il punto in cui il solido amorfico scorre sotto il suo peso.

Coni vetri inorganici avviene anche una dilatazione termica, ed è definito α come **coefficiente di espansione termica lineare**. Per SiO_2 $\alpha = 5.5 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{C}}$. Questo perchè se chiamiamo Δl la variazione di lunghezza di un corpo (ragionando su una dimensione) allora:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \alpha \Delta T = 5.5 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{C}} \Delta T \quad (8.1)$$

Tuttavia lavorare a 1500 °C è difficile, quindi un modo per ovviare a questa situazione è l'utilizzo del **vetro solido calcico** (73% SiO_2 ; 17% Na_2O ; e restante CaO con ossidi metallici). Questa aggiunta di solidi ionici fa sì che i cationi calcio e sodio si dispongono tra le molecole del solido, e ci siano anche degli O carichi negativamente. Si ha quindi un **broken network**, che abbassa di molto la T_G e il rammollimento inizia a un punto con T molto minore. Tuttavia rompendo alcuni legami covalenti si ha una maggiore dilatazione:

$$T_{ramm}(\text{vetro * calcico}) = 695^\circ\text{C} \quad (8.2)$$

$$\alpha = 93 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{C}} \quad (8.3)$$

Per questo motivo il vetro comune è soggetto a shock termici, perchè si espande molto. Quindi il vetro utilizzato negli utensili da cucina che subiscono variazioni di temperatura alte è il vetro **borico-silicico** (SiO_2 81%; B_2O_3 13%; CaO 5%). Questo perchè il boro forma tre legami e non quattro come il silicio, quindi si rompe il reticolo e si ha:

$$T_{ramm}(\text{borico * silicico}) = 820^\circ\text{C} \quad \alpha = 33 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{C}} \quad (8.4)$$

Capitolo 9

Soluzioni

9.1 Definizione

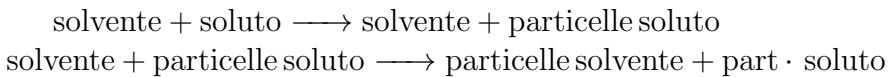
Una soluzione è della materia in singola fase (principalmente stato liquido) ma con più di un componente.

- **Solvente:** il liquido che "scioglie";
- **Soluto:** la sostanza disciolta;

Perchè soluto e solvente stanno assieme? Questo a causa delle forze intermolecolari tra le molecole di solvente e soluto.

Composto ionico in acqua Nascono forze intermolecolari tra dipoli e ioni. Gli ioni in particolare vengono circondati da molecole di solvente, cioè vengono **solvatati**. Quando il solvente è acqua gli ioni vengono **idratati**. Tra i due ioni che formano il solido ionico esiste un mezzo dielettrico, quindi esiste un'energia potenziale $E_{pot} \propto \frac{Q_a Q_b}{\epsilon r}$, dove ϵ è la costante dielettrica nel mezzo. Nel caso dell'acqua $\epsilon = 78$, quindi l'attrazione tra due ioni è **molto minore** rispetto l'attrazione nel vuoto. Analogamente esistono le interazioni tra dipoli e dipoli istantanei.

Per formare una soluzione prima si deve vincere l' E_{pot} tra anione e catione per **strapparli dal reticolo ionico**.



Spesso si spende energia per formare le particelle dal soluto, ma poi il sistema arriva ad un livello di energia minore. Tuttavia in alcuni casi il livello di energia finale può essere più alto, dunque il sistema richiede energia complessivamente. Esistono soluzioni il cui processo è:

- **Esotermico**, NaOH + H₂O ($\Delta H_{sol} < 0$)(soda caustica);
- **Endotermico**, NH₄NO₃ + H₂O ($\Delta H_{sol} > 0$)(nitrato d'ammonio);

9.2 Criteri di solubilità

Esistono solidi ionici solubili in acqua, come NaCl, altri invece sono insolubili, come CaCO₃, perchè l'energia per dissociare le molecole e separare anioni e cationi è troppo alta. L'acqua è un solvente in grado di sciogliere composti polari e composti con legami a idrogeno.

In generale l'acqua non è un solvente per composti apolari, che non hanno dipoli o non ci sono legami a idrogeno tra le molecole, come il metano...Questo

perchè questi composti si separano facilmente, ma l'acqua perderebbe l'interazione dei legami a idrogeno. A livello empirico **il simile scioglie il simile**.

Saponi I grassi sono molecole apolari, i saponi sono molecole del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$, cioè hanno una coda apolare e una testa polare. La testa è **idrofila** e tende a sciogliersi in acqua, mentre la coda è **idrofobica**. Si formano le micelle, cioè particelle che hanno le teste polari esterne e le code interne, quindi sono solubili. I grassi sono molecole apolari e vengono racchiusi dentro le micelle.

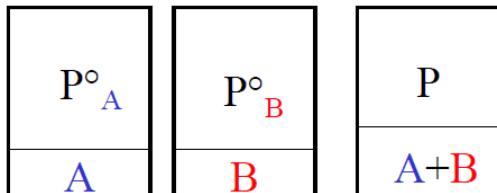
Anche i gas hanno una certa solubilità, definita dalla **Legge di Henry**:

$$S = kP \quad (9.1)$$

in cui S è la quantità massima di soluto in soluzione, la solubilità. S aumenta al diminuire di T (perchè diminuisce E_{cin} delle molecole).

9.3 Soluzioni ideali

Le soluzioni ideali sono quelle in cui $\Delta H_{soluzione} = 0$, cioè il processo non è né esotermico né endotermico.



Legge di Raoult Dati due recipienti A e B, con all'interno due soluzioni. Le pressioni di vapore dei due liquidi sono: P_{0A} e P_{0B} . Si mettono assieme le due soluzioni: per la Legge di Dalton $P = P_A + P_B$. La **legge di Raoult** afferma che:

$$P_A = X_A P_{0A}, P_B = X_B P_{0B} \quad (9.2)$$

$$P = X_A P_{0A} + P_B = X_B P_{0B} \quad (9.3)$$

Si noti bene che

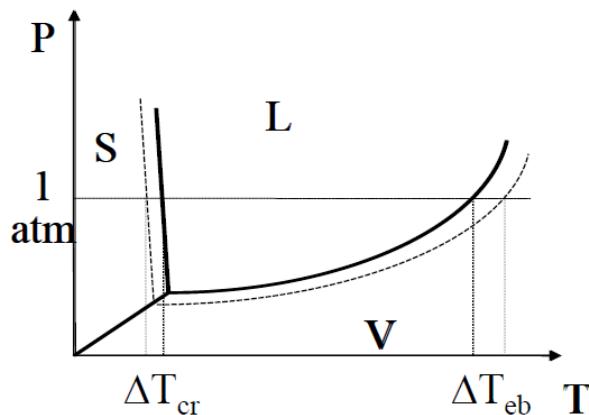
$$X_A + X_B = 1$$

Possiamo riscrivere la pressione totale come:

$$P = P_{0A} - X_B P_{0A}$$

ovvero la pressione totale è leggermente minore della pressione di A. In generale con un soluto **non volatile** la pressione diminuisce rispetto a quella del solvente.

9.4 Proprietà Colligative



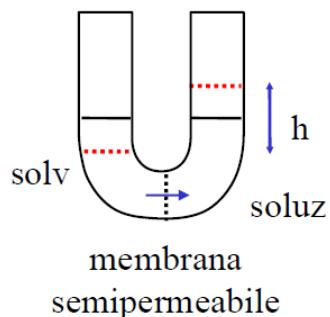
Ebullioscopia e crioscopia Aggiungendo un soluto solido ad un solvente, quindi si **abbassa la pressione di vapore**. Quindi osservando il diagramma di stato si nota come la **temperatura di ebollizione del liquido aumenta**, e analogamente **si abbassa la temperatura di congelamento**. Rimane invariata la linea solido-vapore. **Il soluto non deve essere solubile**. Si parla di **ebullioscopia** per l'aumento di temperatura di ebollizione e di **crioscopia** per l'abbassamento di temperatura di congelamento.

Si hanno le seguenti equazioni:

- $\Delta T_{eb} = T' - T = k_{eb} \cdot \text{molalita}' \cdot i \quad (9.4)$

- $\Delta T_{cr} = T - T' = k_{cr} \cdot \text{molalita}' \cdot i \quad (9.5)$

Dove la "molalità" è definita come le moli di soluto in rapporto alla massa di solvente (in chilogrammi), e i è il coefficiente di Van't Hoff e assume valori come 1,2,...



Osmosi Consideriamo un contenitore diviso da una barriera semipermeabile (permeabile al soluto ma non al solvente). Il solvente passa dalla parte del soluto, quindi il liquido sale di un'altezza h . Quindi si esercita una **pressione idrostatica** o **pressione osmotica** chiamata Π . Inoltre:

$$\Pi V = nRT \quad (9.6)$$

Si utilizza spesso la notazione con la **concentrazione molare** di una soluzione S , $[S] = \frac{n}{V}$.

Nel caso sia applicata una pressione P maggiore di Π che il solvente passa nel soluto, e si ha il processo di **osmosi inversa**. E' un processo utilizzato per esempio per purificare l'acqua marina (che ha una pressione osmotica di 70 atm).

Capitolo 10

Materiali Polimerici

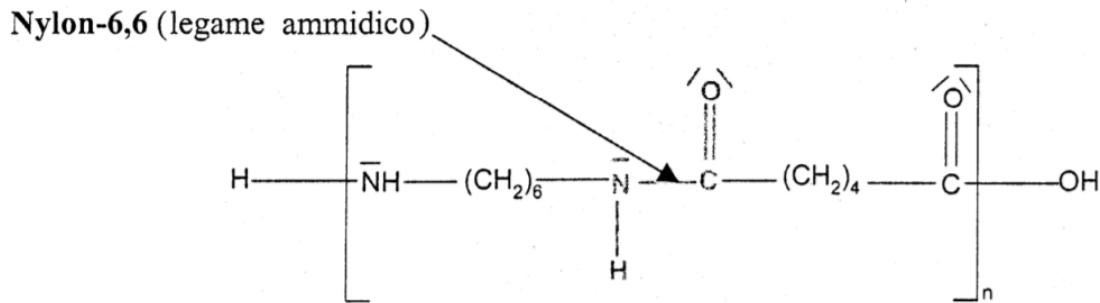
I polimeri vinilici hanno la seguente formula chimica: $-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n-$. In particolare:

- R=H, Polietilene (PE);
- R=CH₃, Polipropilene (PP);

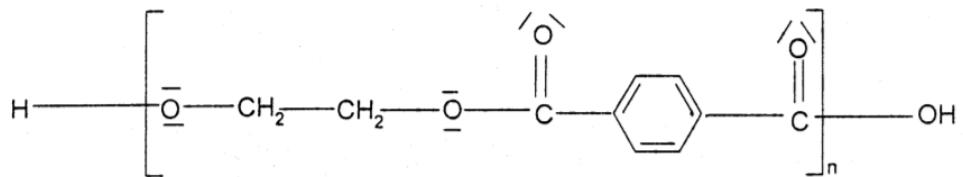
- $R=C_6H_5$, Polistirene (PS);
- $R=Cl$, cloruro di polivinile (PVC);

Poichè le catene non sono molto lunghe, queste hanno una certa flessibilità e formano forme **convesse**. Gli atomi di carbonio possono avere posizioni diverse nello spazio. Le diverse conformazioni delle catene polimeriche sono date dalla **rotazione attorno ai legami singoli**. Le catene quindi possono assumere traiettorie curve oppure lineari. Quando più catene vicine hanno la stessa traiettoria lineare prendono il nome di **domini cristallini**, con una T_{fus} precisa, e sono circondati da un solido amorofo. Questi solidi sono detti **semi-cristallini**.

Nylon-6,6 Il Nylon-6,6 è chiamato così perchè ha $6+6$ atomi di carbonio. Ha una T_{fus} di circa 60 °C.

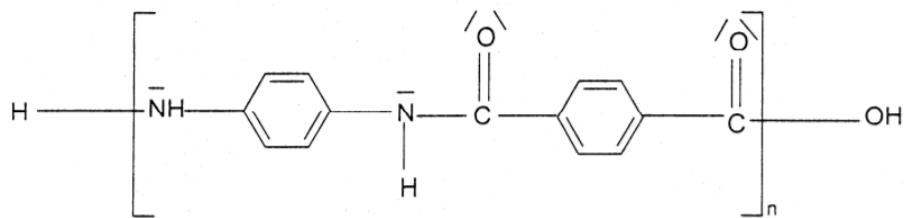
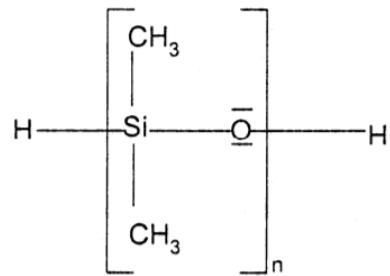


PET Poli Etilen Tetraflato (plastica delle bottiglie riciclabili). T_{fus} circa 60-85 °C.



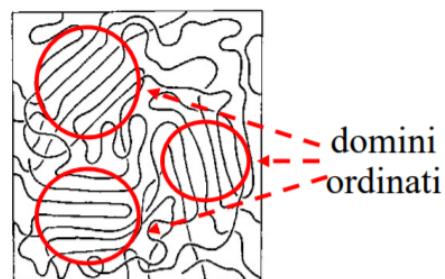
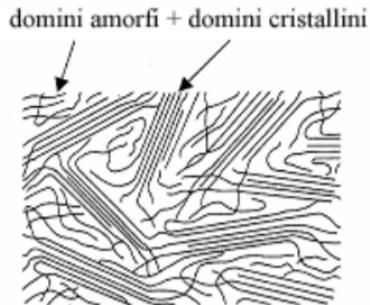
PDMS Poli Dimetil Dilano (silicone). T_g di circa -123 °C.

Kevlar



Temperatura di Transizione Vetrosa Questo solido polimerico può essere vista come solido cristallino, anche se non polimero è 100 per 100 cristallino. I solidi polimerici sono amorfi, privi di una struttura cristallina. Tuttavia nel caso pratico sono semi-cristallini, cioè esistono domini cristallini nell'ordine dei micron attorno a zone amorfhe. T_{fus} e T_g hanno valori diversi, la seconda è minore. In particolare:

- Se $T < T_g$ i polimeri sono **solidi vetrosi**;
- Se $T > T_g$ i polimeri sono **liquidi vetrosi** (materiali facilmente lavorabili);



Fattori che influenzano T_g

1. **Flessibilità della catena polimerica.** Maggiore sarà la flessibilità della catena polimerica, minore sarà la T_g . Cioè più le catene polimeriche riescono a muoversi rispetto le altre. La flessibilità è data dalla presenza di legami semplici, le molecole ruotano attraverso i legami semplici. Se ci fossero legami doppi o tripli ci sarebbero zone di rigidità, che non formano zone di planarità.
2. **Forze intermolecolari.** Se queste sono maggiori, anche T_g è maggiore. Per rammollire il solido devo vincere tutte le forze intermolecolari.
3. **Presenza di anelli benzenici**

PVC1 Nel PVC1 ci sono legami covalenti polari, quindi ci sono interazioni dipolo-dipolo, e T_g è di circa 90 °C, relativamente alta.

Nylon Nel Nylon ci sono legami a idrogeno tra le molecole, che lo rendono un materiale molto resistente. Quindi ha una temperatura di fusione di circa 250 °C.

PET Nel PET ci sono anelli benzenici, quindi ci sono interazioni dipolo indotto - dipolo indotto tra gli anelli benzenici che si impilano uno sopra l'altro. Hanno una T_g relativamente alta a 60-85 °C.

Kevlar Ha una catena principale poco flessibile con la presenza di anelli benzenici, ci sono legami a H, e forze intermolecolari molto forti. Ha quindi una T_g di circa 500 °C. A parità di peso il kevlar è 5 volte più resistente dei normali acciai. E' quindi usato per giubbotti antiproiettile.

10.1 Classificazione dei polimeri in base all'uso

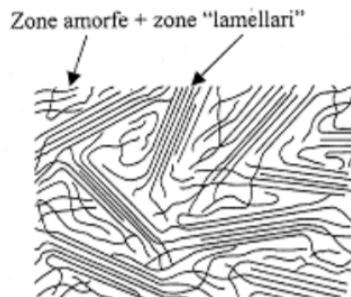
Materie Plastiche Posso lavorare il materiale tramite compressione o stiramento, e mantiene la forma finale quando le forze esterne sono eliminate. Le molecole microscopicamente tornano alla forma originale, ma macroscopicamente il campione ha una forma diversa. Di solito vengono lavorati con una temperatura di 100 °C maggiore rispetto T_g . Sono materiali **termo-plastici**.



Termo indurenti Sono materiali che si irrigidiscono per reazioni chimiche (**cross-link**), cioè si formano legami covalenti tra le molecole. Si ottiene un solido covalente amorfico. Un esempio sono le gomme vulcanizzate, resine fenolo-formaldeide, resine epossidiche.

Fibre (tessili) Possono essere fibre naturali (cotone, canapa, lino) molecole derivate da cellulosa oppure di origine proteica (lana, seta).

Sono molecole che hanno un'alta resistenza alla trazione. **I domini cristallini sono orientati con gli assi delle macromolecole**, che dà la direzione delle fibre. Ci sono comunque zone amorfe. Queste zone rendono la flessibilità e la comodità del tessuto.



Elastomeri (gomme) Sono caratterizzati da grande elasticità, e dopo deformazioni ritornano alla fase iniziale, sia a livello macroscopico che microscopico. Per esempio è un effetto negli pneumatici, dal lattice si ricava la gomma che viene **vulcanizzata**, altrimenti la gomma scorrerebbe sotto il suo stesso peso.

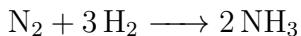


Vulcanizzazione Si formano **ponti di-solfuro** tra le molecole della gomma, quindi se la gomma è messa sotto trazione ritorna nella fase iniziale. Le gomme sono materiali termo indurenti. L'elasticità è definita dal numero di questi legami covalenti, cioè dalla **densità di reticolazione**.

Capitolo 11

Cinetica chimica

La cinetica chimica studia la **velocità di trasformazione di una sostanza in un'altra e il loro tempo richiesto**. Consideriamo una reazione di esempio:



Normalmente il tempo di questa reazione è quasi infinito, dunque il nostro problema è **come accelerarlo**. Viceversa se alcune reazioni sono troppo veloci dobbiamo trovare il modo di rallentarle.

Velocità di Reazione La velocità di reazione v è definita come *il numero di moli di un reagente che vengono trasformati nell'unità di tempo per unità di volume*.

La v dipende sempre dalla concentrazione dei reagenti, quindi si definisce la **molarità** di un reagente come:

$$[X] = \frac{n_x}{V} = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (11.1)$$

Per $T = \text{cost}$ allora si può definire anche un'altra legge che definisce la velocità di reazione:

$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (11.2)$$

dove $[A]$ e $[B]$ sono le concentrazioni molari dei reagenti, α e β sono l'ordine di reazione dei reagenti (mai negativi). Normalmente α e β sono diversi dai coefficienti stechiometrici, ma possono essere uguali, a volte possono essere esponenti frazionari. Si determinano sperimentalmente.

Costante cinetica Nell'equazione 11.2 k corrisponde alla **costante cinetica** (o velocità specifica), ed è **costante a temperatura costante**.

K è detta velocità specifica perchè se immaginiamo che la concentrazione di ciascun reagente sia $1M$, allora per l'equazione 11.2 $v = k$.

Cinetica a T, k costanti

1. Cambia il numero di moli:

- Se n aumenta, $[X]$ aumenta $\rightarrow v$ aumenta;
- Se n diminuisce, $[X]$ diminuisce $\rightarrow v$ diminuisce;

2. Cambia il volume:

- Se V aumenta, $[X]$ diminuisce $\rightarrow v$ diminuisce;
- Se V diminuisce, $[X]$ aumenta $\rightarrow v$ aumenta;

3. Se i reagenti sono in soluzione:

- Se il volume del solvente aumenta, $[X]$ diminuisce $\rightarrow v$ diminuisce;
- Se il volume del solvente diminuisce, $[X]$ aumenta $\rightarrow v$ aumenta;

Cinetica con T, k che variano k aumenta se T aumenta, e viceversa. Si definisce l'**equazione di Arrhenius**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11.3)$$

dove A è il fattore pre-esponenziale, mentre E_a è l'energia di attivazione. L'equazione di Arrhenius ricorda molto nella forma l'equazione 5.2 per la distribuzione di Maxwell-Boltzman che indicava la frazione di molecole con energia superiore ad E_a .

Per $T \rightarrow 0$, $e^{-\infty} \rightarrow 0$, $k \rightarrow 0$.

Per $T \rightarrow +\infty$, $e^0 \rightarrow 1$, $k \rightarrow A$

k è legato ad una certa quantità di molecole che hanno una certa energia.

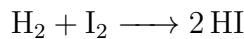
11.1 Teoria delle collisioni

La teoria delle collisioni, o del complesso attivato è una teoria che spiega come le reazioni chimiche avvengono.

Le molecole reagiscono (trasformandosi in prodotti) urtandosi. Se si aumenta la concentrazione molare gli urti sono più frequenti, dunque la velocità di reazione aumenta. Affinchè avvenga una reazione:

- $E > E_a$
- le molecole devono essere orientate in modo opportuno.

Superare l' E_a significa avere l'energia necessaria per rompere i legami tra i reagenti e quindi formare i prodotti. Per quanto riguarda l'orientazione delle molecole prendiamo come caso la seguente reazione:



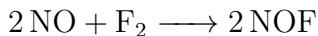
in cui le molecole dei reagenti e dei prodotti sono:



Si forma dunque il **compleSSO attivato**, un'istante prima che la reazione sia terminata, coesistono sia i vecchi che i nuovi legami. Il complesso attivato coincide con lo **stato di transizione**, il punto in cui il sistema ha la stessa energia di quella di attivazione.

Se le molecole dovessero urtarsi nella seguente posizione: H — H + I — I si formerebbe un legame H-I a discapito di due legami covalenti, che non è conveniente.

Reazioni a più stadi La reazione



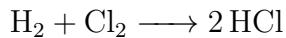
si divide in due reazioni:

1. Una reazione "lenta": $\text{NO} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{NOF} + \text{F}$;
2. Una reazione "veloce" : $\text{NO} + \text{F} \longrightarrow \text{NOF}$ (veloce perchè E_a è quasi nulla);

Nella seconda reazione il F è un radicale che reagisce immediatamente.

11.2 Reazioni Fotochimiche e reazioni a catena

Sono reazioni che avvengono in presenza di luce (per questo le bottiglie di olio sono scure), come la seguente:



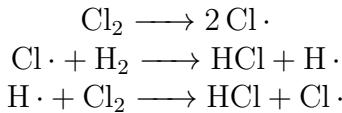
in particolare avviene con la luce blu-violetto, di $\lambda = 4 \cdot 10^{-7} \text{ nm}$.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (11.4)$$

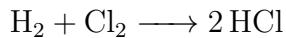
Di seguito le energie dei singoli legami:

- $D(H - H) = \frac{436 \text{ kJ/mol}}{N_a} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- $D(Cl - Cl) = \frac{243 \text{ kJ/mol}}{N_a} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

di conseguenza quando il fotone colpisce la molecola di cloro il legame covalente si rompe perchè l'energia del fotone è maggiore dell'energia di legame. Nasce dunque una reazione a catena:



alla fine la reazione termina quando due radicali reagiscono assieme, Tuttavia complessivamente la reazione finale sarà:



11.3 Catalisi

Un modo per aumentare la velocità di reazione, e cioè abbassare l'energia di attivazione è attraverso un **catalizzatore**.

1. Sostanza messa nel recipiente di reazione e rimane inalterata alla fine di questa;
2. Fa procedere la reazione attraverso percorsi diversi ma con un'energia di attivazione minore;

Abbassando l'energia di attivazione aumenta il numero di particelle che partecipano alla reazione, come si vede anche dal grafico 5.2. Poiché i catalizzatori rimangono invariati nella reazione non vengono scritti nelle reazioni ma hanno un grande effetto. Esistono due tipi di catalisi: **omogenea** ed **eterogenea**.

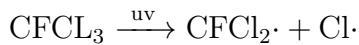
- **Omogenea:** catalizzatori presenti nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti;
- **Eterogenea:** presenti in una fase diversa rispetto a quella dei reagenti e ai prodotti;

11.3.1 Catalisi Omogenea

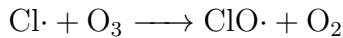
Le molecole di ozono O_3 possono decomporsi secondo questa reazione: $2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$ Questa reazione avviene in due passaggi:

1. Veloce: $O_3 \longrightarrow O_2 + O$. Avviene quando un fotone *uv* colpisce la molecola di ozono. Normalmente la molecola di O reagisce con un'altra molecola di ossigeno e forma ozono. Il problema sussiste quando l'ossigeno colpisce un'altra molecola di ozono.
2. Lenta: $O^+O_3 \longrightarrow 2 O_2$. Anche se è poco probabile che l'atomo di ossigeno colpisca un'altra molecola di ozono (che ha una concentrazione minore dell'ossigeno).

Negli anni '70/'80 nei liquidi refrigeranti industriali, venivano utilizzate molecole dette **freon** $CFCl_3$. I freon sono diverse molecole, quella precedente è la più semplice. I freon contengono solamente carbonio, fluoro e cloro. I freon sono molecole molto stabili, inerti (non danno combustione) e non sono tossiche. Quindi se rilasciate in atmosfera resistono parecchi decenni. Ad alta quota succede che:



l'atomo di cloro (un radicale) se incontra ozono:



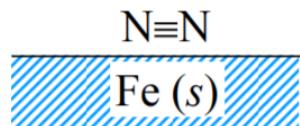
e la reazione si ripete.

Quindi il cloro fa da catalizzatore alla reazione. Anche $NO\cdot$ è una molecola che catalizza le stesse reazioni.

11.3.2 Catalisi Eterogenea

Un esempio di catalisi eterogenea è presente nella sintesi dell'ammoniaca: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$. Questa è una reazione che non avverrebbe mai in tempi "brevi". Questo perchè la probabilità che avvenga un urto simultaneo tra un atomo di azoto e tre di idrogeno è bassa, e inoltre la molecola biatomica dell'azoto deve essere rotta (rompendo un legame triplo molto forte). L'energia di attivazione è troppo alta.

Processo Haber Viene utilizzato come catalizzatore il ferro solido **poroso**. Poroso perchè a parità di massa aumenta la superficie, cioè è presente un maggiore contatto con le molecole gassose. Avviene un fenomeno di **adsorbimento di N₂ a P elevata**: le molecole di depositano su una superficie.



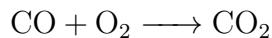
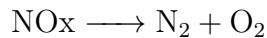
- alcuni degli elettroni del legame triplo della molecola di azoto si spostano nel ferro (metallo con legami de localizzati).
- il legame è più debole e alcune molecole di ammoniaca vengono **dead-sorbite** e il ferro rimane immutato.

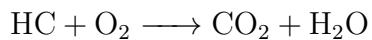
Il pericolo di utilizzare un catalizzatore eterogeneo è il pericolo che questo venga **avvelenato**, cioè molecole di gas indesiderate sono adsorbite e non si spostano, quindi dopo un certo periodo il ferro non è più a contatto con azoto e idrogeno.

11.3.3 Catalizzatore delle automobili

Detto anche a catalizzatore a tre vie. I gas di scarico contengono delle molecole tossiche: NO_x, CO, HC (idrocarburi).

Nel catalizzatore sono presenti metalli nobili come platino, palladio e rodio (molto costosi) che catalizzano le seguenti reazioni:



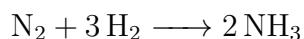


La vecchia benzina conteneva piombo come antidetonante che avvelena i metalli presenti nei catalizzatori, per questo non può essere utilizzata. Inoltre il catalizzatore per funzionare deve andare in temperatura per abbassare l'energia di attivazione.

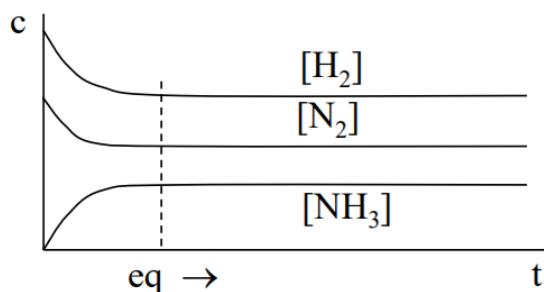
Capitolo 12

Equilibrio chimico

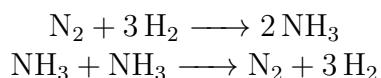
Consideriamo nuovamente la reazione di sintesi dell'ammoniaca:



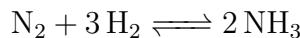
La reazione avviene a temperatura costante, e nel tempo in ogni istante misuro la concentrazione di reagenti e prodotti. Dopo un certo intervallo di tempo le concentrazioni non cambiano più, cioè le moli nel recipiente non variano, cioè il sistema ha raggiunto un **equilibrio chimico**.



Questo perchè dopo un certo periodo di tempo le molecole di ammoniaca si scontrano tra di loro e avviene la reazione inversa:



c'è quindi un equilibrio dinamico. **L'equilibrio è presente quando la velocità della reazione diretta è uguale a quella inversa.**



Inoltre la presenza di catalizzatori abbassa l'energia di attivazione di entrambe le reazioni, quindi non vengono considerati. In quali condizioni di P,T e V si ha la massima resa?

12.0.1 Legge dell'azione di Massa (Guldberg - Waage)

A temperatura costante:

$$k_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \text{cost} \quad (12.1)$$

con le moli di ciascuna sostanza e il volume all'equilibrio.

- gli esponenti coincidono con i coefficienti stechiometrici;
- le concentrazioni all'equilibrio dipendono dalle quantità iniziali e dalle condizioni operative a temperatura costante;

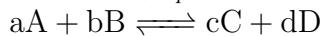
In fase Gas

$$[A] = \frac{n_a}{V} = \frac{P_a}{RT} \quad (12.2)$$

con $[A]$ e P_a all'equilibrio.

$$k_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{1}{RT} \right)^{2-1-3} \quad (12.3)$$

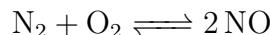
A T costante, k_p e k_c sono costanti. In generale:



$$k_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \left(\frac{1}{RT} \right)^{c+d-a-b} \quad (12.4)$$

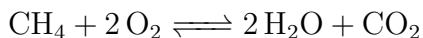
Casi limite

- $K_c \ll 1$, cioè equilibrio a sinistra. Nella reazione



con $k_c = 10^{-30}$ a una temperatura di 25 °C.

- $k_c \gg 1$, equilibrio a destra.



la reazione si dice completa, finchè ci sono reagenti questi reagiscono completamente.

12.1 Quoziente di reazione

Si definisce quoziente di reazione il termine

$$Q_c = \frac{[C]_0^c [D]_0^d}{[A]_0^a [B]_0^b} \quad (12.5)$$

in cui le concentrazioni di reagenti e prodotti sono considerate in quell'istante e non sono le concentrazioni di equilibrio. Aspettando abbastanza tempo allora $Q_c \rightarrow k_c$ per la Legge di Massa.

$Q_c > k_c$ (**Reazione verso sinistra**) In questo caso le concentrazioni al numeratore devono diminuire, in modo che $Q_c = k_c$, ovvero il sistema sia all'equilibrio. In questo caso la reazione **procede verso sinistra**, perchè si riformano i reagenti a discapito dei prodotti.

$Q_c < k_c$ (**Reazione verso destra**) Affinché $Q_c = k_c$ si devono aumentare le concentrazioni dei prodotti al numeratore, quindi se ne formano di nuovi e diminuiscono le concentrazioni dei reagenti. La reazione **procede verso destra**.

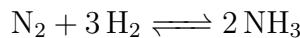
$Q_c = k_c$ Siamo nel caso in cui la reazione è all'equilibrio dinamico.

Nel caso in cui mancasse una delle sostanze

- Nel caso in cui la concentrazione di un prodotto fosse nulla la reazione procede verso destra per formare nuove molecole di tale prodotto.
- Nel caso in cui la concentrazione di un reagente fosse nulla, la reazione procede verso sinistra per formare dell'altro reagente.

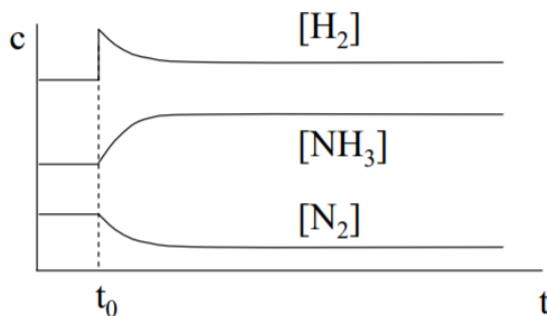
12.2 Come modificare l'equilibrio?

Consideriamo per semplicità la reazione di sintesi dell'ammoniaca:



Se la reazione avviene a temperatura costante, ovvero a k_c costante, un modo per modificare l'equilibrio è modificando le concentrazioni dei generici reagenti/prodotti o variando le moli o variando il volume.

Variazione delle moli Se nella reazione di sintesi dell'ammoniaca vario le moli di H_2 , aumentandole per esempio, allora aumento la quantità di reagenti e $Q_c < k_c$, quindi si formano nuovi prodotti. Accade l'analogo se asporto l'ammoniaca prodotta, per esempio aspirandola o facendola condensare. E' una manifestazione del **Principio di Le Chatelier**.

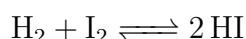


Variazione del volume Dimezziamo il volume a disposizione delle sostanze coinvolte nella reazione, quindi le nuove concentrazioni sono il doppio rispetto le concentrazioni all'equilibrio.

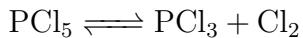
$$Q_c = \frac{(2[\text{NH}_3])^2}{(2[\text{N}_2])(2[\text{H}_2])^3} = \frac{1}{4}k_c \quad (12.6)$$

dove le concentrazioni sono quelle all'equilibrio. Quindi la reazione procede verso destra e si formano nuovi prodotti.

Tuttavia se consideriamo la reazione



se dimezzassimo i volumi otterremmo che $Q_c = k_c$, cioè il sistema è ancora in equilibrio. Allo stesso modo nella reazione



otterremmo che $Q_c = 2k_c$ e vengono formati nuovi reagenti, quindi diminuire il volume non è detto che sia un modo per ottenere più prodotti in un'areazione, ma dipende dai coefficienti stechiometrici.

Variazione di T Dividiamo i casi in cui la reazione sia esotermica e in cui sia endotermica.

- $\Delta H_{reaz} > 0 \longrightarrow$ reazione endotermica, i prodotti ricevono energia dall'esterno. Se fornissimo calore al sistema favoriremmo la reazione perché così facendo i reagenti tendono a diventare prodotti con più facilità. È una conseguenza del Principio di Le Chatelier, ovvero la conseguenza all'aumento della temperatura più il calore viene utilizzato dalla reazione.
- $\Delta H_{reaz} < 0 \longrightarrow$ reazione esotermica, cioè la reazione inversa è esotermica. Se forniamo calore alla reazione favoriamo la reazione inversa, quindi i prodotti diventano reagenti. La k_c diminuisce e T aumenta il meno possibile.

Processo Haber Il processo Haber è il processo scoperto dall'omonimo chimico per la sintesi dell'ammoniaca nei primi anni del '900. L'ammoniaca all'epoca (e ancora oggi) è di rilevante importanza per la produzione di fertilizzanti, acido nitrico HNO_3 ed esplosivi.

Il processo Haber avviene ad un'elevata pressione, di $p = 200 - 250 \text{ atm}$ e ad un'elevata temperatura $T = 450 \longrightarrow 600^\circ\text{C}$. La sintesi dell'ammoniaca viene in presenza di ferro poroso come catalizzatore. Si noti che il recipiente per contenere la reazione doveva essere parecchio resistente, e la leggenda vuole che Haber facesse le sue prime reazioni nella canna di un cannone. In realtà no, la leggenda nasce dal fatto che Haber era stato finanziato dall'esercito Guglielmino perché dall'ammoniaca si ricava acido nitrico, necessario per la sintesi di esplosivi come la nitroglicerina.

- L'alta pressione è necessaria perché in questo modo aumenta la concentrazione di reagenti e inoltre l'azoto viene adsorbito meglio dal ferro catalizzatore. Diminuisce il numero di moli di reagenti e aumentano le moli di ammoniaca.
- L'alta temperatura serve perché sebbene la reazione sia esotermica, perdo delle moli di prodotti per far avvenire la reazione in tempi brevi (abbasso l'energia di attivazione).

Un modo per produrre più ammoniaca è asportare il gas alla fine della reazione e farlo gorgogliare in acqua: l'ammoniaca polare rimane in acqua mentre idrogeno e azoto vengono riciclati e utilizzati nuovamente per un'altra sintesi. Un'alternativa è utilizzare una pressione molto più alta (sulle 1000 atm) quindi condensare l'ammoniaca e aspirare azoto e idrogeno.

12.3 Digressione sugli esplosivi

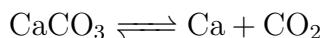
Formati da composti azotati, provocano reazioni fortemente esotermiche. Un esempio è la nitroglycerina (liquida in condizioni ambiente).



La nitroglycerina contiene tre gruppi NO_3 . Da quattro moli di nitroglycerina escono 29 moli di gas, e viene provocato un forte impatto con l'aria. L'energia di legame per formare i legami tripli nelle molecole di azoto e quella per i legami doppi nell'anidride carbonica è liberata all'esterno. Lo stesso avviene con il nitrato di potassio o salnitro (polvere da sparo). L'importanza di questo tipo di reazioni serve per l'utilizzo di combustibili per razzi (idrazina per esempio).

12.4 Equilibri chimici eterogenei

Si ha un equilibrio chimico eterogeno quando o una sostanza dei reagenti o una dei prodotti si trova in una fase diversa (tipicamente tra solidi e gas). Consideriamo per esempio la reazione cementifera tra gli 800/900 °C.



In questo caso teoricamente la costante di equilibrio sarebbe:

$$k_c = \frac{[\text{Ca}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (12.7)$$

Tuttavia la concentrazione di una sostanza solida può essere riscritta come:

$$[X_s] = \frac{n_x}{V_x} = \frac{m}{M_x V_x} = \frac{\rho_x}{M_x} \quad (12.8)$$

ovvero la concentrazione di un solido a temperatura costante è **costante**. La vera costante di equilibrio di un equilibrio eterogeno considera la concentrazione dei gas, quindi nel caso della reazione precedente:

$$k_c = [\text{CO}_2], k_p = P_{\text{CO}_2} \quad (12.9)$$

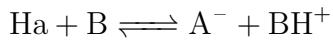
Pure la fasi condensate non compaiono nella k_c di un equilibrio eterogeneo. Una considerazione sugli equilibri eterogenei è che se la reazione avviene in un recipiente aperto, l'anidride carbonica viene aspirata dall'ambiente di reazione, quindi i reagenti diventano tutti prodotti per cercare di ristabilire l'equilibrio. La reazione dunque è completamente spostata verso destra.

Capitolo 13

Acidi e basi

Definizione di Bronsted-Lowry: *"acido è una specie che cede protoni a una base, che li accetta".*

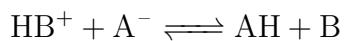
Un protone dal punto di vista chimico è uno ione H^+ , e si parla di acidi-basi quando avviene uno scambio di H^+ tra due specie. Si parla quindi di coppie **acido-base**, essendoci un rapporto specifico.



Osservazioni:

1. La definizione di Bronsted-Lowry non parla di alcun solvente (può esserci ma non è necessario), l'importante è che ci siano specie in cui avviene questo scambio di protoni;
2. Non si parla di specie aventi una carica elettrica meno;

La reazione tra acido e base è una **reazione di equilibrio**, cioè avviene nelle due direzioni. Inoltre nella reazione inversa, quella che prima era la base si comporta da acido, e la specie che prima era un acido si comporta da base accettando un protone: si parla dunque di **acido e la sua base coniugata** (AH / A^-) e **base con acido coniugato** (B / BH^+).



13.1 H₂O come solvente

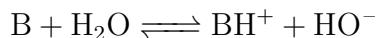
Consideriamo la reazione tra un acido e l'acqua:



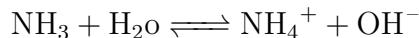
L'acido cede un protone all'acqua, cioè si comporta da acido, e diventa la sua base coniugata. Allo stesso tempo l'acqua accetta il protone, si comporta da base e diventa il suo acido coniugato. L'acqua si comporta in questo modo perché un protone esercita un campo elettrico molto forte, quindi attira un doppietto libero dell'ossigeno che lo lega con un legame dativo. Un esempio di questa reazione è:



Secondo Arrhenius un acido è una base che in acqua rilascia ioni H⁺, e questa è una definizione particolare, perché deve esserci l'acqua come solvente. Analogamente al caso precedente, consideriamo la reazione tra una base e una molecola d'acqua:

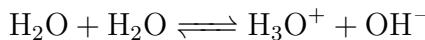


B funziona da base accettando un protone, e diventa il suo acido coniugato. L'acqua invece si comporta da acido liberando uno catione H e diventa la sua base coniugata. Un esempio è la reazione con l'ammoniaca:



Nel caso di questa reazione l'acqua libera un protone che attira il doppietto libero sull'azoto.

L'acqua è un acido o una base? Dipende con cosa reagisce, quindi è definita come sostanza **anfotera** o talvolta **anfipotrica**. Anche in assenza di altre sostanze l'acqua reagisce con se stessa.



Questa reazione di equilibrio ha una sua costante di equilibrio, che ad una T = 20°C:

$$k_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

la costante è chiamata **prodotto ionico dell'acqua**. Nella costante di equilibrio la concentrazione dell'acqua, che è costante è considerata. Nell'acqua pura la [x] molare di [H₃O⁺] e [OH⁻] è 10⁻⁷ mol/L.

Se nell'acqua pura è messo un acido, per colpa di questo la concentrazione di H_3O^+ aumenta rispetto l'acqua pura: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ e $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Se nell'acqua metto una base allora sarà il contrario.

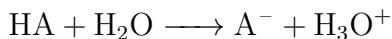
Una soluzione è acida più è alta la concentrazione di H_3O^+ , d'altro canto la soluzione è basica minore sarà la concentrazione di H_3O^+ . Per calcolare l'acidità si usa una scala logaritmica:

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

$pH < 7$	soluzione acida
$pH > 7$	soluzione basica
$pH = 7$	soluzione neutra

13.2 Acidi e basi forti

Acidi e basi forti



E' una reazione completamente spostata verso destra. Nella soluzione il numero di molecole di HA non reagite è praticamente nulla, quindi le moli di acido sono uguali alle moli della base coniugata e di H_3O^+ . Lo stesso discorso vale per le basi forti. Entrambe le reazioni hanno una $k_c \gg 1$

Acidi e basi deboli Le reazioni hanno $k_c \ll 1$. La reazioni di un acido debole sarà:



e una parte di acido non reagisce, quindi si avrà una costante di equilibrio:

$$k_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

e avrà un numeratore piccolo e un denominatore relativamente grande. Lo stesso vale nella reazione con le basi deboli:

$$k_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

La concentrazione molare dell'acqua è praticamente costante, sperimentalmente si osserva che in una soluzione con 100g di acido solforico in 1L di acqua la perdita è di circa dell' 1%. Inoltre la reazione è spostata verso sinistra, quindi non tutte le moli di acqua reagiscono.

13.3 Tabella Acidi e Basi

Acidi		
Formula	k_c	base coniugata
HNO ₃	/	NO ₃ ⁻
HBr	/	Br ⁻
HCl	/	Cl ⁻
HClO ₄	/	ClO ₄ ⁻
HCN	$5 \cdot 10^{-10}$	CN ⁻
CH ₃ COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻
HNO ₂	/	NO ₂ ⁻

Basi		
Formula	k_c	base coniugata
HNO ₃	/	NO ₃ ⁻
HBr	/	Br ⁻
HCl	/	Cl ⁻
HClO ₄	/	ClO ₄ ⁻
HCN	$5 \cdot 10^{-10}$	CN ⁻
CH ₃ COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻
HNO ₂	/	NO ₂ ⁻

N.B. Gli acidi forti sono formati da elementi della zona dei non metalli, le basi forti invece sono molecole con una forte elettronegatività che infatti legano con uno ione H, e sono nella parte sinistra della tavola periodica. Si parla di acidi e basi **poliprotici** quando le specie cedono o ottengono più ioni H. per esempio l'idrossido di calcio è una base **bi-protica**, perchè libera due ioni H, mentre l'acido solforico è **bi-protico** perchè cede due protoni.

13.4 Reazioni di equilibrio con acidi e basi

Nelle reazioni in acqua con acidi o basi deboli, non tutti regagenti reagiscono, in generale

$$k_w = k : b \cdot k_a$$

Se consideriamo una reazione con un acido debole del tipo



la reazione è completamente spostata verso destra, quindi la concentrazione di HCl non reagita in soluzione sarà praticamente nulla.

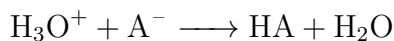
Spostamento dell'equilibrio Consideriamo la reazione in cui reagisce un acido debole. Un modo per spostare l'equilibrio si aggiungono un acido o una base forte.

1. Se si aggiunge una base forte questa reagisce completamente liberando ioni OH^- . Poiché $k_w = 10^{-14}$ l'equilibrio della seguente reazione si sposta verso destra:



essendoci un eccesso di ioni OH^- . Dunque poiché reagisce H_3O^+ dalla reazione precedente l'acido debole tende a reagire completamente per produrre nuovi ioni H_3O^+ per portare all'equilibrio la reazione (*).

2. Se invece aggiungo dell'acido forte questo reagisce completamente formando un surplus di ioni H_3O^+ , e la reazione con l'acido debole è completamente spostata verso i reagenti, cioè gli ioni H_3O^+ reagiscono con la base coniugata dell'acido debole per formare l'acido debole stesso, secondo la reazione:



Gli stessi ragionamenti possono essere fatti con una base:

1. Se aggiungo un acido forte la base debole reagisce completamente;
2. Se aggiungo una base forte la base debole non reagisce, ma è favorita la reazione inversa.

Relazione forza e struttura di un acido In base alla struttura molecolare un acido può essere più o meno acido.

13.5 Equilibri eterogenei in soluzione

Ovvero è presente una fase diversa (solido) in soluzione. Si dice che una soluzione è **satura** quando il solido in soluzione non si dissocia, ed è chiamato **corpo di fondo**. Questo perchè in base al solido la soluzione ha una certo limite di solubilità, esiste un **equilibrio eterogeneo**.

Per esempio il cloruro di argento in acqua si dissocia negli ioni Ag^+ e Cl^- che vengono solvatati. Esiste una costante specifica per ogni solido ionico chiamata **prodotto di solubilità** definito come:

$$k_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (13.1)$$

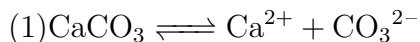
in cui le fasi solide non dissociate non sono considerate. Una volta che le concentrazioni degli ioni arrivano al prodotto di solubilità il solido ionico non si scioglie ulteriormente. E nel caso in cui

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > k_{ps}$$

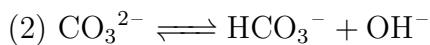
una parte del soluto solvatato precipita in soluzione, e ritorna solido.

13.6 Marmo e piogge acide (solfatazione del marmo)

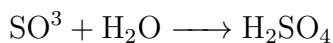
Molto importante lo studio degli acidi e delle basi nell'applicazione di restauro dei beni culturali: il marmo si corrode se è in presenza di piogge acide: Il marmo è carbonato di calcio



In acqua il carbonato di calcio si dissocia, ma il prodotto di solubilità è molto piccolo (di ordine $10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) e la reazione è come se non avvenisse. Però lo ione carbonato è la base coniugata dell'acido HCO_3^- , che ha una $k_a = 6 \cdot 10^{-11}$, cioè la reazione (1) è completamente verso sinistra:



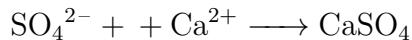
Fino a qui tutto bene, tuttavia in presenza di piogge acide causate dalla presenza di SO_2 che in atmosfera diventa SO_3 reagisce con l'acqua formando acido solforico:



L'acido solforico è un acido forte in grado di spostare l'equilibrio della reazione (2) a destra, quindi anche la (1) è spostata verso destra, e il marmo si disgrega.



Inoltre avviene anche la reazione tra



ovvero si forma il solfato di calcio (gesso) che è un materiale meno pregiato del marmo, e meno resistente (può essere facilmente abraso).

Capitolo 14

Entropia e processi spontanei

Il sistema e l'intorno tendono al massimo disordine, oltre al minimo di energia:

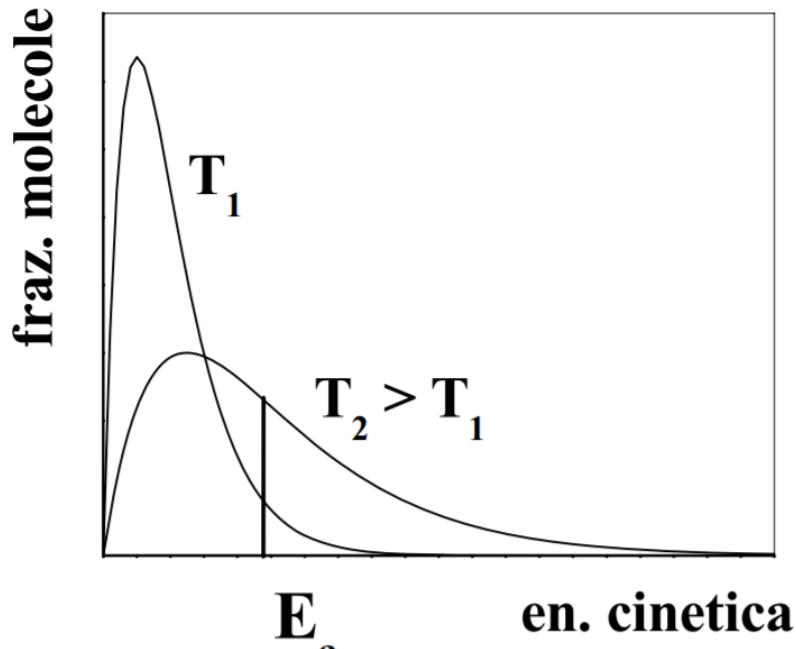
- Le molecole di un gas sono distribuite più casualmente;
- Le molecole di inchiostro si dispongono in modo casuale in acqua;
- L'energia cinetica delle molecole di un gas è distribuita più casualmente;

Entropia Si definisce come entropia la misura del disordine. A metà dell'Ottocento è un ingegnere a dare la definizione operativa di entropia:

$$S = k_B \log W \tag{14.1}$$

nota come Equazione di Boltzmann, fisico dell'800. E' stata una scoperta talmente importante che questa equazione è stata incisa sulla pietra tombale di Ludwig Boltzmann. Si ricordi che

$$k : B = \frac{R}{N_{av}}$$



ovvero una costante che statisticamente è riferita ad una molecola. W è il **numero di microstati equivalenti possibili**. Per microstato si intende il numero di posizioni differenti che le molecole possono assumere affinchè un gas possa avere quella pressione, temperatura e volume ecc...

1. **Prima conseguenza pratica** l'entropia è **una funzione di stato**, non importa il come il sistema è arrivato ad un certo numero di microstati, ma contano solamente il numero di microstati.
2. L'entropia può essere aumentata in diversi modi: **scaldando il sistema e aumentando la libertà di movimento**.

Se scaldo il sistema Scaldando il sistema aumenta il numero di molecole che possono avere un'energia più alta, ovvero il sistema aumenta i gradi di libertà possibili. Questo fatto è esplicativo se si osserva il diagramma di Maxwell-Boltzmann:

Se S_{sist} aumenta, aumenta il numero di microstati equivalenti, aumenta la probabilità di trovarsi in uno stato a maggiore entropia, quindi viene assorbita energia dall'intorno. Di conseguenza S_{int} diminuisce, e per questo motivo si parla di **entropia massima per sistema e intorno**.

Sistema isolato Si definisce sistema isolato come l'insieme del sistema e l'intorno (ovvero l'universo studiato). In un sistema isolato **non avviene scambio di materia e di energia con il resto del mondo**.

14.1 Secondo Principio della Termodinamica

"In un processo spontaneo, S_{univ} tende sempre ad aumentare"

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{int} > 0 \quad (14.2)$$

Questo principio si differenzia dagli altri perchè non è un principio di conservazione.

N.B. Può anche essere che o ΔS_{sist} o ΔS_{int} siano minori di zero, ma in un processo spontaneo la loro somma sarà sempre maggiore di zero.

A parità di calore inoltre l'entropia di un sistema aumenta maggiormente per sistemi con temperature basse anzichè alte.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (14.3)$$

Infatti se T è relativamente piccola la variazione di entropia più grande e viceversa. Poichè la trasformazione deve essere all'equilibrio si parla di calore reversibile, cioè con una variazione infinitesima del sistema isolato si può tornare alla situazione iniziale.

Esempio di processo Cubetto di ghiaccio in una vasca d'acqua (vasca in modo che la variazione di temperatura sia infinitesima e il processo sia reversibile) con una temperatura sia di circa di 0 °C. Consideriamo il processo in cui la temperatura della vasca è leggermente al di sopra di 273 K. La variazione del sistema è

$$\Delta S_{sis} = 22j/k \cdot mol$$

il calore che il ghiaccio utilizza è

$$\Delta H_{fus} = 6000j/mol$$

Quindi sappiamo che

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sis} + S_{int} = \Delta H_{fus} - \frac{\Delta H_{sist}}{T_{int}}$$

$$(22 - \frac{6000}{274})j/K \cdot mol = 0.1j/mol \cdot K$$

Allo stesso modo ripetiamo i conti con il procedimento inverso, cioè la temperatura della vasca è di 272 K. Si misura una variazione di entropia pari a $-0.06j/mol \cdot K$. Invece se la temperatura fosse esattamente 273.15 K il processo di fusione non è ne spontaneo e nemmeno il processo inverso. E inoltre nel primo caso essendo l'entropia positiva il processo di fusione è spontaneo.

Supponiamo per assurdo che il passaggio di calore spontaneo avvenga dall'intorno freddo al sistema caldo, quindi che il corpo caldo si scalda ulteriormente.

$$\Delta S_{uni} = \Delta H_{sist} \left(\frac{1}{T_{sist}} - \frac{1}{T_{int}} \right)$$

ma per le ipotesi di prima allora il secondo termine è negativo, quindi la variazione di entropia è minore di zero: assurdo. Per le ipotesi il processo deve essere spontaneo.

14.2 Variazione di Entropia

Sperimentalmente si osserva che sempre $q_{rev} > q_{irrev}$. Per esempio in un processo reversibile il calore scambiato tra un cubetto di ghiaccio e una vasca d'acqua ad una temperatura di circa 0 °C è maggiore dello stesso processo ma irreversibile (per esempio con una temperatura della vasca a 40 °C).

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irrev}}{T}$$

questa è chiamata **Disuguaglianza di Clausius**. Essendo l'entropia una funzione di stato però possiamo immaginare di far proseguire le nostre "trasformazioni irreversibili" con una serie di trasformazioni reversibili, perché contano solamente gli stati finali e iniziali del sistema.

Ritornando all'esempio del nostro cubetto di ghiaccio questo in una vasca d'acqua subisce due trasformazioni reversibili: prima si fonde fino a diventare acqua a 0 °C e poi la sua acqua si scalda molto lentamente fino ad arrivare ai 40 °C. Quindi se il processo è reversibile il calore scambiato equivale alla variazione di entalpia. Per la legge di Hesse:

$$\Delta H_{reaz} = \sum n\Delta H_{prod} - \sum n\Delta H_{reag}$$

e dall'entropia della reazione si calcola la variazione di entropia.

14.3 Terzo Principio della Termodinamica

L'entropia di un cristallo puro e perfetto in condizioni standard a T = 0k vale S° = 0.

N.B.: a differenza dell'energia interna/potenziale per l'entropia esiste uno zero naturale. In fatti in un cristallo ordinato a 0 k le particelle sono ferme, immobili ed esiste un unico microstato preciso, e questo concorda con la Legge di Boltzmann:

$$S = k_B \log(1) = 0$$

Inoltre S° è una grandezza che aumenta all'aumentare della temperatura, e per nessun elemento l'entropia vale 0 a 25 °C.

$$\Delta S_{reaz}^{\circ} = \sum n \Delta S_{prod}^{\circ} - \sum n \Delta S_{reag}^{\circ} \quad (14.4)$$

Esempio



I reagenti hanno una fase solida, le molecole vibrano di meno e la sua entropia sarà minore. I prodotti invece hanno una fase liquida e la loro entropia è maggiore.

$$S_{\text{H}_2\text{O, (s)}}^{\circ} = 43.2 \frac{j}{k \cdot mol}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O, (l)}}^{\circ} = 65.2 \frac{j}{k \cdot mol}$$

$$\Delta S_{reaz}^{\circ} = 22 \frac{j}{k \cdot mol}$$

Graficamente si osserva che

14.4 Energia libera e spontaneità

Per il Secondo Principio della Termodinamica una trasformazione è reversibile se l'entropia dell'universo studiato aumenta. Si ricorda che il sistema deve essere isolato ovvero non ci deve essere uno scambio di energia e/o materia con l'esterno. Il sistema e l'intorno possono scambiare tra di loro energia a P e T costanti. Il calore sarà uguale alla variazione di entalpia del sistema:

$$\Delta S_{intorno} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ} &= \Delta S_{intorno} + \Delta S_{sist} \\ \Delta S_{univ} &= \frac{-\Delta H_{sist}}{T} + \Delta S_{sist} \\ -T \cdot \Delta S_{univ} &= \Delta H_{sist} - T \cdot \Delta S_{sist}\end{aligned}\tag{14.5}$$

questa serie di equazioni ci dimostra come sia possibile conoscere la variazione di entropia dell'universo conoscendo solamente le informazioni del sistema.

Energia Libera di Gibbs

$$G = H - T \cdot S\tag{14.6}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S\tag{14.7}$$

Anche G è una funzione di stato. Se avviene una trasformazione a temperatura costante allora vale l'equazione 14.7.

Se consideriamo il solo sistema, per l'equazione 14.5

$$\Delta G_{sist} = \Delta H_{sist} - T \Delta S_{sist} = -T \Delta S_{univ}$$

$$\Delta G_{sist} = -T \Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T \Delta S_{sist}\tag{14.8}$$

Poichè per una variazione di entropia maggiore di zero il processo è spontaneo, allora sappiamo che:

$\Delta S > 0$ e $\Delta G < 0$	Processo spontaneo
$\Delta S < 0$ e $\Delta G > 0$	Processo non spontaneo
$\Delta G = 0$	Reazione all'equilibrio

Un esempio di reazione endotermica ma spontanea è un sale che si scioglie in acqua: sebbene la reazione sia endotermica (e l'entropia diminuisce) la variazione dell'energia libera di Gibbs è minore di 0, quindi il processo è spontaneo.

ΔG di un processo dipende dalla T , dalla P (se consideriamo un gas) o dalla concentrazione molare per un soluto. Possiamo però calcolare

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ = -T \Delta S^\circ\tag{14.9}$$

Ovvero dall'equazione 14.9 si capisce come l'energia libera di Gibbs dipende linearmente dalla temperatura. Per ricavare ΔG da ΔG° si è ricavato che:

$$G = G^\circ + RT \log a, R = 8.31 \frac{j}{kmol} \quad (14.10)$$

a equivale all'**attività del composto**. In condizioni standard $a = 1$. L'attività di un composto di un gas è definita come

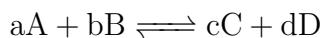
$$a = \frac{P}{P^\circ} \quad (14.11)$$

mentre per i solidi e i liquidi si utilizza la frazione molare (per i solidi e liquidi puri $a = 1$). Invece per un soluto in soluzione si utilizza la concentrazione molare

$$a = \frac{[x]}{[x]^\circ} \quad (14.12)$$

in cui $[x]^\circ = 1mol/L$.

Esempio Consideriamo la generica reazione



$$\Delta G = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b$$

Per l'equazione generale $G = G^\circ + R \log a'$ allora sappiamo che:

$$\begin{cases} cG_c = cG_c^\circ + cR \log a'_c \\ dG_d = dG_d^\circ + dR \log a'_d \\ aG_a = aG_a^\circ + aR \log a'_a \\ bG_b = bG_b^\circ + bR \log a'_b \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \log Q$$

raccolgo RT a fattor comune e uso la proprietà dei logaritmi. $\log Q$ equivale a:

$$\log \frac{a'^c \cdot a'^d}{a'^a \cdot a'^b}$$

ovvero Q equivale al **quoziente di reazione**.

Equilibrio delle reazioni All'equilibrio possiamo riscrivere $\Delta G = RT \log \frac{Q}{k_{eq}}$

1. $Q < k_{eq}$. L'equazione restituisce un numero negativo, cioè la reazione è spontanea verso destra;

2. $Q < k_{eq}$. L'equazione restituisce un numero positivo, l'equazione è spontanea verso sinistra per raggiungere l'equilibrio (è spontanea quella inversa);
3. $Q = k_{eq}$ L'equazione restituisce 0, cioè si è all'equilibrio.

14.5 Equilibrio tra fasi

Consideriamo un equilibrio liquido-vapore, con $P_{vap} = 1\text{ atm}$. A quale T il liquido bolle? Se il liquido bolle la pressione di vapore è uguale a 1 atm.



$$\Delta H^\circ$$

14.6 Energia libera e lavoro utile

A T,P costanti in un processo spontaneo:

$$(1) \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Poiché $H = U + PV$ allora

$$(2) \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

e inoltre $\Delta U = q + W$ e se la reazione è reversibile vale anche $q_{rev} = T\Delta S$. Si giunge all'ultima relazione:

$$W = W_{rev} = -P\Delta V - W_{utile} \quad (14.13)$$

dove il lavoro utile è il lavoro utilizzabile da un esterno al sistema. Unendo le equazioni (2), (1) e (3):

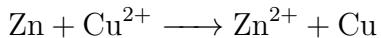
$$\begin{aligned} \Delta G &= T\Delta S - P\Delta V - W_{utile} + P\Delta V - T\Delta S \\ \Delta G &= -W_{utile} \end{aligned} \quad (14.14)$$

Se l'energia libera è minore di zero, cioè il processo è spontaneo il lavoro utile è positivo.

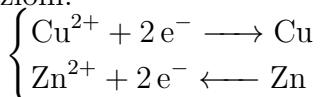
Capitolo 15

Elettrochimica

Nell'elettrochimica vengono studiate principalmente reazioni **redox** o di ossidoriduzione, ovvero reazioni in cui avviene un trasferimento di elettroni. Un esempio di redox:



in questo caso lo zinco si ossida perché perde elettroni, mentre il rame si riduce perché acquista elettroni in più. Si possono scrivere le due semi reazioni:



La formazione di corrente elettrica si ha quando il trasferimento di elettroni avviene in un conduttore esterno come un filo elettrico. Per farlo bisogna mantenere separate le due reazioni di rame e zinco.

Pila di Daniell Costituita da due recipienti riempiti con acqua e rispettivamente sono presenti in soluzione rame e zinco, con una limetta sia di rame che di zinco.

- Quando uno zinco si ossida vengono rilasciate due cariche negative;
- Quando un rame si riduce ha bisogno di due cariche negative;

Tuttavia appena la reazione redox avviene tra un atomo di zinco e uno di rame questa si blocca, perché le due soluzioni sono caricate positivamente, e questo impedisce il passaggio di elettroni. Per ovviare a questo problema si crea un tubo a U (in genere con del cotone) con all'interno un sale che crea un ponte salino per ristabilire la concentrazione della soluzione. Per esempio nella redox considerata potremmo usare il sale KCl:

- con 2K^+ rimpiazziamo un Cu^{2+} che si è ridotto;
- con un 2Cl^- rimpiazziamo un Zn che si è ossidato;

In questo modo entrambe le soluzioni rimangono neutre.

Polo Positivo	Catodo	Riduzione
Polo Negativo	Anodo	Ossidazione

15.1 Forza Elettromotrice

Si definisce come f.e.m. o differenza di potenziale:

$$\Delta E = E^+ - E^- \quad (15.1)$$

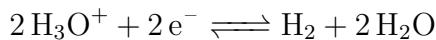
cioè la differenza tra il potenziale del catodo e il potenziale dell'anodo. Consideriamo la generica reazione con un metallo Me:



allora il potenziale misura la tendenza del metallo a ridursi o ossidarsi. Di conseguenza non esiste un semi-elemento isolato. Per misurare ΔE bisogna scegliere uno zero del potenziale.

15.1.1 Allo stato standard

Per stato standard si parla di $P = 1\text{atm}$ per i gas e $[x] = 1M$ per le soluzioni. Lo zero del potenziale si definisce tramite il semi elemento H_2 . Dunque consideriamo una soluzione con all'interno una lametta di platino platinata e fortemente acida, in modo che $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1M$. Attraverso la soluzione gorgoglia dell'idrogeno bi-molecolare alla pressione di 1atm . Avviene questa reazione:



infatti una molecola di H_3O^+ va a contatto con il platino, questa reagisce formando H e H_2O . Un'altra molecola di H_3O^+ reagisce allo stesso modo e complessivamente si hanno $2\text{H}_2\text{O}$ e H_2 perchè i due idrogeni reagiscono assieme. E' necessario che la limetta di platino sia *platinata* perchè in questo modo viene massimizzata la superficie di contatto.

Si pone lo zero di potenziale per questa reazione. Ora se misuriamo la differenza di potenziale del semi-elemento Me^{n+}/Me . Collego la soluzione

con il semi-elemento dell'idrogeno, e questo in base all'altro semi-elemento potrebbe essere il polo positivo o polo negativo. Con un voltmetro si misura la differenza di potenziale. Se pensiamo alla redox precedente con rame e zinco allora:

- Zn / Zn²⁺ rispetto a H₃O⁺ / H₂ è polo negativo;
- Cu / Cu²⁺ rispetto a H₃O⁺ / H₂ è polo positivo;

Dunque si misura la f.e.m. totale della pila:

$$\Delta E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = 0.34V - (-0.76V) = 1.1V \quad (15.2)$$

e dunque si ricavano i potenziali di riduzione in condizioni standard. **Più il potenziale è alto più la reazione avviene come riduzione. Più il potenziale è basso più la reazione avviene come ossidazione.** Questo perchè si pensa all'ossidazione come la reazione inversa della riduzione.

N.B. I metalli del primo e secondo gruppo hanno $E^\circ < 0$, hanno un'energia di ionizzazione ed elettronegatività alta, infatti tendono a "respingere gli elettroni" e quindi a ossidarsi. Non tutti i metalli, per esempio l'oro tende a stare neutro, cioè non si ossida e non si riduce, per questo è prezioso. Gli elementi in alto a destra sulla tavola periodica hanno $E^\circ > 0$ e crescente nell'ordine. Questo perchè hanno un'alta elettronegatività e tendono a ridursi.

Polo Positivo	E° maggiore
Polo Negativo	E° minore

per questo motivo si può costruire una pila con ferro e zinco:

$$E_{\text{Fe}}^\circ = -0.44V$$

$$E_{\text{Zn}}^\circ = -0.76V$$

quindi il ferro si riduce e lo zinco si ossida

$$\Delta E = 0.32V$$

15.1.2 Condizioni NON standard

Poichè la pila si basa su un processo spontaneo con $\Delta E > 0$ ci deve essere una correlazione con l'energia libera di Gibbs in termodinamica, in particolare:

$$\Delta G = W_{utile} \quad (15.3)$$

$$W_{utile} = W_{elettrico} \quad (15.4)$$

$$\longrightarrow \Delta G = -W_{elettrico} = -q \cdot \Delta E \quad (15.5)$$

tuttavia la carica è data dal numero di elettroni moltiplicato per la carica di un singolo elettrone, quindi moltiplicando e dividendo per il numero di Avogadro:

$$\Delta G = -W_{elettrico} = -\frac{n}{N_{av}} N_{av} \cdot q \cdot \Delta E \quad (15.6)$$

$$\Delta G = -N \cdot F \cdot \Delta E \quad (15.7)$$

dove N è una mole di elettroni, F è la costante di Faraday, la carica di una mole di elettroni ($96480C/mol$). Tuttavia sappiamo che $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ allora

$$-N \cdot F \cdot \Delta E = -N \cdot F \cdot \Delta E^\circ + RT \ln Q \quad (15.8)$$

dividendo per $-NF$:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{NF} \ln Q \quad (15.9)$$

che prende il nome di **Equazione di Nerst**. Per $R = 8.31j/kmol$, $T = 298k$, $F = 96480C/mol$ si ha :

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

Se applichiamo questa equazione alla pila di Daniell, poichè il quoziente di reazione è dato da $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ si avrà che:

$$\Delta E = 1.1V - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Costante di equilibrio Dall'equazione di Nerst 15.9 si può ricavare la costante di equilibrio, infatti vale la seguente uguaglianza **all'equilibrio**:

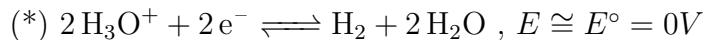
$$\Delta G = \Delta E = 0$$

ovvero la pila è scarica e inoltre

$$\Delta E^\circ = \frac{0.059}{N} \log k_{eq}$$

15.2 Reazioni di metalli con acidi

Solitamente una soluzione acida con H_3O^+ ossida metalli avente un potenziale standard $E^\circ < 0V$. In generale avviene la seguente reazione:



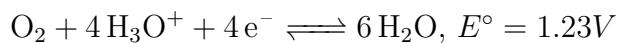
Questo vale per **tutti gli acidi forti** perchè si pensa che la reazione avvenga in condizioni standard, cioè $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1M$ e metalli con potenziale minore di zero Volt, in particolare con il ferro.

Se la soluzione è acqua pura In questo caso la reazione (*) avviene lo stesso, ma non siamo alle condizioni standard ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}M$), cioè soluzione con un $pH = 7$: grazie all'equazione 15.9 si può calcolare il potenziale:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.059}{2} \log\left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right) \\ E &= E^\circ - 0.059 \log\left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \\ E &= -0.059 \cdot pH = -0.41V \end{aligned}$$

Dunque si osserva che il ferro messo in acqua pura **non ossida**, cioè essendo il potenziale elettrico dell'acqua pura uguale a $-0.41V$ e quello del ferro $-0.44V$ la reazione di ossidazione del ferro non avviene. Invece la reazione di ossidazione del sodio avviene, essendo il potenziale del sodio pari a $-2.71V$ la reazione che avviene è **fortemente esotermica** e (come si vede dalla reazione (*)) la produzione di H_2 è talmente veloce che si formano delle fiamme molto forti.

Ossidazione del ferro Il vero problema dell'ossidazione del ferro è che questo si ossida quando è in presenza di aria umida, e avviene la seguente reazione



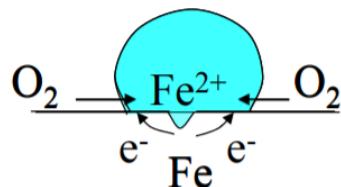
In condizioni non standard per l'equazione di Nerst 15.9 si calcola il potenziale di riduzione a 25°C :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.059}{4} \log\left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]P_{\text{O}_2}}\right), \quad P_{\text{O}_2} \cong 0.2atm \\ E &= E^\circ - \frac{0.059}{4} \log(P_{\text{O}_2}) - 0.059 \log\left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \\ E &= 0.8V \end{aligned}$$

Per questo motivo il ferro con aria umida si ossida, perché $E_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} > E_{\text{Fe}}^{\circ}$. Avviene la reazione:



Cioè Fe^{2+} entra nella soluzione di acqua e gli elettroni vengono attratti dagli ossigeni.



Problema pratico Gli ossidi di ferro che si formano sono **porosi e friabili** e lasciano passare l'acqua che va a contatto con altro ferro non ossidato, dunque la reazione di ossidazione procede finché tutto il ferro è ossidato, cioè si consuma tutta la struttura. Esistono però alcuni metalli con un potenziale di riduzione talmente alto che non possono essere ossidati con aria e umidità: l'oro è un esempio, anche l'argento.

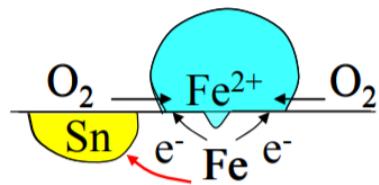
15.2.1 Ossidazione di metalli come Zn Al Cr

Sono tutti metalli con potenziale molto basso, e danno ossidaioni più veloci di quelle del ferro. **Tuttavia il cloro ossidandosi forma uno strato superficiale** di Cr_2O_3 (ossido di cromo), una pellicola trasparente molto compatta e aderente: il metallo sottostante viene protetto, questo fenomeno è detto **passivazione della superficie**.

15.2.2 Corrosione galvanica

Il metallo si ossida, la reazione è facilitata dalla presenza di alcuni metalli con potenziale di riduzione maggiori di quelle del ferro. Un esempio è lo stagno con il ferro.

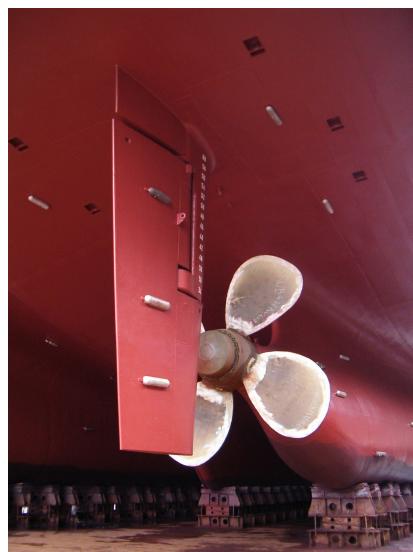
Quando l'ossidazione inizia, lo stagno richiama a sé gli elettroni del ferro ossidato, dunque si riforma lo stagno neutro, e il ferro di ossida ancora più facilmente.



15.3 Metodi per proteggere il ferro dalla corrosione

Un primo metodo è quello dell’isolamento tramite vernice, il problema è che un taglio nell’isolamento causa l’ossidazione di tutto il solido. Può funzionare una **zincatura** o una **cromatura** cioè una passivazione della superficie anche se sono molto costose. Con la passivazione uno squarcio nella superficie protetta non è un problema, perchè il cromo o lo zinco si ossidano prima del ferro.

Anodo sacrificiale Per proteggere grandi attrezzature in ferro si utilizza il metodo di anodo sacrificiale, cioè la struttura in ferro viene collegata a un metallo con potenziale di riduzione **molto minore di quello del ferro**. Molto spesso si usa il manganese ($E_{Mg}^\circ = -2.37V$). Il manganese si ossida, e quando il ferro si ossida, questo si riduce subito perchè prende gli elettroni del manganese ossidato. E’ un metodo utilizzato per gli scafi delle navi, o per i tralicci dell’alta tensione.



Acciaio inox L'acciaio è una lega di ferro e carbonio, non si ossida grazie alla presenza di cromo (circa il 18%). Il cromo si passiva per proteggere il ferro.

15.4 Elettrolisi

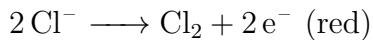
L'elettrolisi è necessaria per far **avvenire redox non spontanee**. Un esempio è il processo per ottenere NaCl. Partiamo da NaCl fuso, cioè con una $T > 801^\circ\text{C}$ in una vasca detta **cella elettrolitica**.

Se la corrente deve circolare gli ioni devono essere mobili. Se gli ioni non fossero mobili nel circuito non circola corrente. I cationi del sodio si spostano verso l'elettrodo negativo, gli anioni di cloro si spostano verso l'elettrodo positivo.

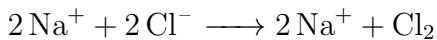
- **Elettrodo negativo → catodo.** È ricco di elettroni che il sodio acuisce per diventare sodio metallico:



- **Elettrodo positivo → anodo.** Gli anioni di cloro cedono elettroni sulla superficie dell'elettrodo e formano atomi di cloro, cioè il cloro subisce un'ossidazione:



La reazione totale è

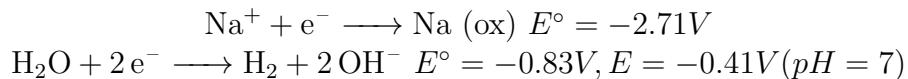


Sapendo che $E^\circ(\text{Cl}) = 1.36V$ mentre $E^\circ(\text{Na}) = -2.76V$, con un $\Delta E^\circ = 4.07V$. Per far avvenire questa reazione dunque ho bisogno di una f.e.m. maggiore di $4.07V$, considerando anche la resistenza elettrica che si può incontrare. È un processo industriale per ottenere sodio metallico, e inoltre costa anche molta energia perché il solido ionico deve essere fuso.

15.4.1 Elettrolisi in soluzione

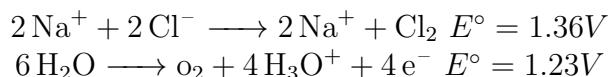
Si può far avvenire l'elettrolisi considerando anche il solido ionico in soluzioni in condizioni standard cioè con una concentrazione 1M.

- **Elettrodo negativo → catodo.**



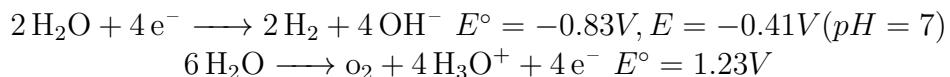
La seconda reazione ha un potenziale di riduzione maggiore quindi è quella che prevalentemente avviene.

- **Elettrodo positivo →anodo.**

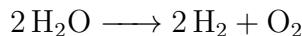


La prima reazione ha un potenziale di riduzione maggiore, cioè tende maggiormente a ridursi. Poichè siamo all'anodo avviene la reazione con il semi-elemento che ha una maggiore tendenza ad ossidarsi, cioè la seconda reazione.

Complessivamente si ha:



Per una mole di ossigeno biatomico che si forma , se ne formano due di H₂ e 4 di OH⁻. Quindi H₃O⁺ e OH⁻ si compensano da soli. Il bilancio totale dunque è



e la f.e.m. della pila deve essere maggiore di 1.23V (0.82V - (-0.41V)).

In generale si parla di elettrolisi quando si formano sulle piastre degli elettrodi dei gas biatomici. Esiste un fenomeno pratico di **sovratensione**, cioè si deve applicare un f.e.m. maggiore di quasi un volt della reazione di elettrolisi, ed è un fenomeno che si riscontra per esempio neòò **zincatura o cromatura del ferro**.

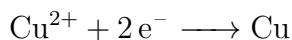
15.5 Leggi di Faraday

$$Q = i \cdot t \tag{15.10}$$

$$F = Q \cdot N_{av} \tag{15.11}$$

$$\frac{Q}{F} = n \tag{15.12}$$

dove n è il numero di moli di elettroni.



conoscendo le moli di elettroni calcolo la quantità di rame.