

1. INFO CORSO / COSTITUZIONE MATERIA
2. N. ATOMICO / MASSA / CENNI TAVOLA PERIODICA
3. PESO MOLECOLARE / ATOMICO / RELAZIONE DI AVOGADRO / ANALISI ELEMENTARE
4. REAZIONI / EQUAZIONE CHIMICA / ANALISI INDIRECTA
5. RENDIMENTO REAZIONE
6. TAVOLA PERIODICA / METALLO / ELETTRONEGATIVITA'
7. N. OSSIDAZIONE - REGOLE INDIVIDUAZIONE
8. REAZIONI REDOX
10. NOMENCLATURA
12. MODELLI ATOMICI / THOMSON / RUTHERFORD / BOHR
14. PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG
15. EQ. D'ONDA DI SCHRÖDINGER / ORBITALI
18. CONFIGURAZIONE ELETTRONICA / AUFBAU
20. DIMENSIONI ATOMICHE / E. DI IONIZZAZIONE
21. AFFINITA' PER ELETTRONE / MISURE DI CONCENTRAZIONE
22. MOLARITA' / MOLALITA' / DENSITA' / LEGAME CHIMICO
24. TIPI DI LEGAME
25. TEORIA ORBITALI MOLECOLARI
26. TEORIA VSEPR
27. MODELLO LEGAME DI VALENZA
31. DIPOLI / LEGAME IONICO / LEGAMI INTERMOLECOLARI
32. INTERAZIONI DI VAN DER WAALS / FORZE DI LONDON / STATI DI AGGREGAZIONE
33. SOLIDO
35. GASSOSO / MODELLO GAS PERFETTO
37. DALTON - PRESSIONE PARTIALE
38. LIQUIDO / TERMODINAMICA
39. SISTEMA / AMBIENTE / VAR. DI STATO (INTENSIVE, ESTEN.) / PROCESSO REVERSIBILE - IRREVERSIBILE
40. VARIAZIONE E. INTERNA / LAVORO
41. CALORE / 1° PRINCIPIO TERMODINAMICA
42. LAVORO IN TRASF. REVERSIBILI / IRREVERSIBILI
43. ENTALPIA
44. REAZIONE DI FORMAZIONE

45. TERMOCHIMICA
46. 2° PRINCIPIO TERMODINAMICO / RENDIMENTO
47. 3° PRINCIPIO TERMODINAMICO / VARIAZIONE ENERGIA INTERNA / ENTROPIA
48. VISCOSITA' / PRESSIONE DI VAPORE / TENSIONE SUPERFICIALE
49. EQUILIBRIO DINAMICO / PRESSIONE DI VAPORE
50. EQUAZIONE DI CLAPPEYRON
51. DIAGRAMMA DI STATO
53. VARIANTA SISTEMA TERMODINAMICO
54. CALORE LATENTE FUSIONE - EVAPORAZIONE
55. SOLUZIONI A COMPORTAMENTO IDEALE
57. DISTILLAZIONE FRAZIONATA
59. PROPRIETA' COLLAGATIVE
60. EQUILIBRIO CHIMICO
61. EQUILIBRIO DINAMICO / LEGGE DELLE MASSE
62. VARIAZIONE ENERGIA LIBERA
63. QUOTIENTE DI REAZIONE
64. PRINCIPIO DELL' EQUILIBRIO LOBITE / EQUAZIONE DI VAN'T HOFF
65. EQUILIBRI ETEROGENEI
66. DISSOCIAZIONI TERMICHE GASSOSE / GRADO DI DISSOCIAZIONE
68. IONIZZAZIONE / SCISSIONE ELETTRICA
69. CONCENTRAZIONE ANODITICA

Prof. Giovanni Sotgiu - info: sotgiu@uniroma3.it

Ricorrenza: MER da 12.00 a 13.30 - AULA 45 - V. VASCA MARCE 84

L' esame è 1 prova scritta (no-orale): serie di esercizi (30h) e due domande di teoria. Ci sono 6 appelli, max 3 volte per anno.

Testi: CHIMIA GENERALE INTERMEDIARIA - Felber - Ed. AMBROSIANA

PROBLEMI DI CHIMIA GENERALE - Silvestroni, pubbl. -

Definizione della chimica: è il comportamento della materia (come è fatta e si trasforma)

livello MACROSCOPICO e MICROSCOPICO (quelli sono i meccanismi alla base delle trasform.) - Es: ghiaccio in acqua - 2 livelli di approccio: interazione nella materia x interazione transf.

PROPRIETA': tutto ciò che occupa un certo volume con una certa massa. Proprietà:

- 1) FISICHE e 2) CHIMICHE. Le 1) sono quelle che non mutano la materia stessa (solidi, termici) le 2) " " legate alla CAPACITA' di trasformarsi - condizioni che danno luogo alle trasformazioni.

Chimica si interessa a ciò che succede nelle transf. - Perché avviene (Come)

REAZIONE CHIMICA: sostanza solida viene trasformata da materia

3 fasi diverse: 1/ SOLIDO 2/ LIQUIDO 3/ GASSOSO

- 1/ Volume ben preciso - 2/ Stato si appi. fluido dove la materia è vincolata al recipiente - 3/ materia tende ad occupare il volume meno o disponibile.

Come è fatta la MATERIA. E' form. da particelle + elementi con caratteristiche proprie: (E' natura di sostanza materiale e ordine), comporta sia MOLECOLE

(Come sono i nomi delle molecole) - NOMENCLATURA - costituite da ATOMI.

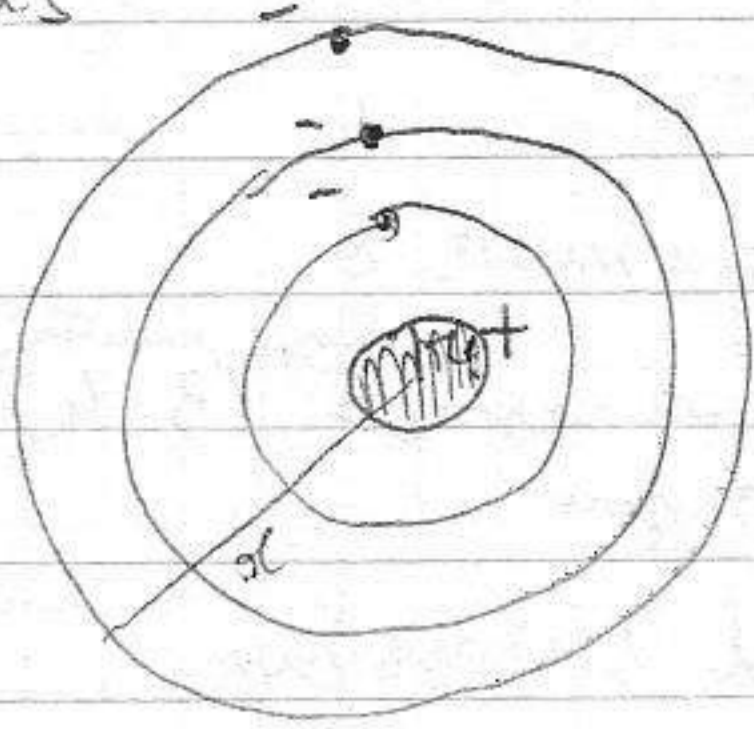
E' in natura circa 90 tipi di atomi diversi (si studiano molti per conoscere nuovi tipi di atomi, ma servono pochissimo). Perché E' atomi diversi!

→ Come sono costituiti! → 3 particelle SUB-ATOMICHE:

- 1/ ELETTRONE ; 2/ PROTONE ; 3/ NEUTRONE (costituiscono gli atomi)

La distribuzione non è omogenea. E' 3/ formano il NUCLEO ATOMICO mentre gli elettroni occupano lo spazio rimanente. Sono si veri per CARICA e MASSA: 1/ e 2/ non si conta apposta [-1,6 · 10⁻¹⁹ C, 1,6 · 10⁻¹⁹ C] il neutrone lo conta p. ha massa degli elettroni e di 1 · 10⁻²⁷ g, mentre quelle degli altri 2 sono circa 1 · 10⁻²⁴ g.

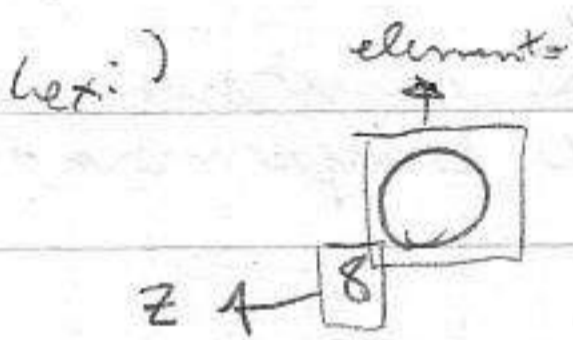
[Sistema]



la massa dell'atomo è concentrata
 esclus. nel nucleo. - gli elettroni sull'atomo
 è di circa $1 \cdot 10^{-9}$ cm, mentre quello del
 nucleo è $\approx 1 \cdot 10^{-14}$ cm

Sistema ATOMARE ASIMMETRICO (anche per le cariche)

90 tipi di elementi (ex. Na, Fe) rappresentati con un simbolo (ex. Cu)
 universale. Sono distinti da il n. di protoni presenti \rightarrow numero
 atomico [Z]. Ex: $Z=1$ è H (1 solo protone forma il nucleo), $Z=2$ è He ...
 Se l'atomo è neutro, anche il n. di elettroni = Z [ma possono combinarsi]
 (una reazione non cambia il tipo e il numero di atomi). Rappresentare in:



la quantità o meno di neutroni fa variare solo la massa.
 (non cambiano né come né tipo di atomo). E solo
 un elemento che non ha neutroni: L'IDROGENO (1 protone 1 elettr.)
 Alcuni hanno + parecchia quantità di neutroni.

Ex: ${}^6_6\text{C}$ [Carbonio - può avere carb. da $6N_0$, $7N_0$ o $8N_0$ - 3 proprietà]
 Queste variazioni si chiamano ISOTOPI. Definite dal numero

DI MASSA [A]: somma dei NEUTRONI e dei PROTONI nel nucleo [A = $\sum n + \sum p$]

Ex: $6N \rightarrow {}^{12}\text{C}$; $7N \rightarrow {}^{13}\text{C}$; $8N \rightarrow {}^{14}\text{C}$. Si comportano in maniera
 omologa; il 99% del carbonio è ${}^{12}\text{C}$ (altro isotopo). Hanno caratteris-
 tiche fisiche DIVERSE. E isotopi si notano che - nel secondo elemento - meno
 radioattivi. Elementi rappresentati nella TAVOLA PERIODICA; (ogni elemento

è in numero relativo il numero atomico, posti in colonne precise, sotto
 delle PERIODICHE degli elementi [quelli nella stessa colonna hanno caratteris-
 tiche chimico/fisiche simili - REATTIVITA' SIMILI]. (La 1 tavola periodica fu costruita
 studiando le reazioni degli elementi conosciuti) alcuni gruppi hanno nomi propri
 [1: METALLI ALCALINI, 2: MET. ALZIMO-TERROSI; 7: ALOGENI; 8: GAS NOBILI]

Le righe sono chiamate PERIODI [incremento di 1 di Z]
 Come schematizzare le molecole? Usare simboli degli atomi che la costituiscono.

Ex: ACIDO SOLFORICO; composto da H, S, O rispettivamente di numero 1, 16, 8
 utilizzati la FORMULA CHIMICA: H_2SO_4
 (2) N. DI ATOMI DI QUELLI ELEMENTO

(definiamo via lo st. di la sost. su acido malforco)

7/12/2004

Importante è la quantità di materia [sup. è il kg, multiplice voltom.]

Si è stabilita una unità di misura x la massa di atomi e molecole ovvero l'atomo del carbonio 12 [^{12}C]. la massa, in g, sarebbe $1,6 \cdot 10^{-27}$ g; si è utilizzato quindi il DALTON, ovvero 1/12 massa di ^{12}C [Da], come riferimento. Si definisce il **P.A.** (PESO ATOMICO), ovvero quanto l'atomo pesa relativamente a 1/12 di ^{12}C [è medio, ovvero medio tra tutti gli isotopi naturali]. Ex: P.A.(H) = 1, P.A.(O) = 16 → (O è $\frac{16}{12}$ + grande di ^{12}C), P.A.(Ca) = 39, 45.

(molecole)

L'acqua ad ex. è H_2O . Sommiamo la massa degli atomi per avere

il PESO MOLECOLARE o PESO FORMULA: **$\text{PF} = \sum_{i=1}^n n_i \cdot \text{PA}_i$** [ex: PF =

$\text{PA}(\text{O}) \cdot 1 + \text{PA}(\text{H}) \cdot 2 = 16 + 2 = 18 \Rightarrow$ molecola di H_2O è $\frac{18}{12}$ + pesante di ^{12}C .

Ex: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PF} = \frac{1 \cdot 2}{2} + \frac{3 \cdot 1}{32} + \frac{16 \cdot 4}{16} = 98$

Note: **[M] $\equiv 6 \cdot 10^{23}$ particelle (molecole).** [vedi dottrina: 12 parti]

Nel di rapporto: **$m = \frac{q(\text{grammi})}{\text{P.F.}}$** è "ponte" tra micro e macro.

"Lenta" delle particelle nella sostanza.

Ex: 1 mole di H_2O : $q = \text{M} \cdot \text{PF} = 18 \text{ g}$ → peso di 1 mole di acqua

$\Rightarrow 18 \text{ g}$ di H_2O contengono $6 \cdot 10^{23}$ molecole di H_2O [vedi ex.]

3 tecniche per determinare sperimentalmente la P. di massa degli elementi

(ANALISI ELEMENTARE)

La formula chimica è la risultanza degli atomi nella sostanza; il nome è il n. di atomi che la costituiscono. Da informazione ESATA sul n. di atomi.

3 anche la FORMULA MINIMA o BRUTA, dove [ex. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$] ha sempre gli stessi elementi, ma con i rapporti minimi, quindi ad ex. $\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_1$ non porta rapporto minimo tra i vari elementi.

3 anche la FORMULA DI STRUTTURA; giunta in 3D la posizione relativa

dei vari atomi.

9/12/2004

REAZIONI CHIMICHE \rightarrow Rappresentate con: REAGENTI (a rx) \rightarrow PRODOTTI (a px)

ex: gas in cucina; METANO e ossigeno $[CH_4 + O_2] \rightarrow$ ANIDRIDE CARBONICA e ACQUA $[CO_2 + H_2O]$

$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$: EQUAZIONE CHIMICA. Non manipoliamo il nucleo degli atomi (tranne reazioni nucleari), cambia solo il tipo di molecola (tipo e n. di atomi e costante).

Si deve però BILANCIARE la reazione (ovvero impostare le giuste quantità). Nell'ex.

devo aggiungere una molecola di acqua, quindi: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

(il 1 è molto inteso)

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI: indicano

il rapporto degli elementi nella reazione - servono per bilanciare il n. di atomi.

[nelle reatt. di COMBUSTIONE, gli IDROCARBURI portano per forza $CO_2 + H_2O$, ex: nuova reazione

del BENSINA (C_6H_{10}) si combustione; ovvero reagendo con $x O_2$ ha $x CO_2, x H_2O$]

(vedi ex.)

Molto importanti: C.S., perché danno un'informazione QUANTITATIVA alla reazione,

in aggiunta a quella qualitativa. Si riferiscono alle molecole, determinano

rapporti molarizzati (non si moltiplica: $x, 1/3, \neq (m) 1/3 \rightarrow 1kg$ o $0.3kg$).

Tramite il concetto di mole possiamo estendere il bilanciamento molecolare a grandezze

utili, le moli appunto. \rightarrow applichiamo una relazione per collegare i g. limitati

EX: q_1 (reagente) $\rightarrow m_1$; $m_2 \equiv 3m_1 \rightarrow q_2$ (prodotto) (vedi ex.)

Nella reazione, rispetto ai coeff.stech., se uno è maggiore dell'altro si avrà un

REAGENTE IN DEFETTO (consumato) e uno in ECCESSO (rimasto) \Rightarrow non si formano più prodotti

\Rightarrow si chiamano LIMITANTI (reazioni vincolate dal REATTIVO LIMITANTE)

Si determinano i prodotti in base alla quantità di limit. disponibile.

10/12/2004 - ANALISI INDIRETTA: a "ritroso" risaliamo alle componenti di una miscela

ottenendo le sortite a part. reazioni.

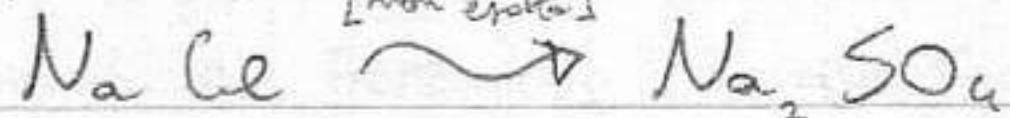
EX: miscela di NaCl e NaBr; massa totale = 8 g. Le facciamo reagire con

H_2SO_4 in ECCESSO (in modo che gli altri sono limitanti - reazioni sono indipendenti,

anche se fisicamente avvengono nello stesso posto). Dalla reazione si ottiene Na_2SO_4 per

5,95 g. Sapendo i vari p.f., stabiliamo la % in peso della miscela iniziale (E anche

altri prodotti, ma ora non ci interessa il tipo di reazione).



Solfato di sodio viene prodotto da entrambi. Voglio le q. dei reagenti.

$x = g(\text{NaCl})$; $y = g(\text{NaBr}) \rightarrow [x + y = 8g]$. Vogliamo un sistema 2 eq / 2 inc. \rightarrow relazione legata alle moli e ai C.S. della reazione, che dipende dal tipo di reazione. Per ora (i rapporti molari):



$m(\text{NaCl}, x) \rightarrow m(\text{NaCl}) = \frac{x}{\text{P.F.}}$ Ex: P.F. (NaCl) = 58,45
 $m(\text{NaBr}) = \frac{y}{\text{P.F.}}$ Ex: P.F. (NaBr) = 102,9

Se prendo 1m di NaCl ho $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{58,45}$
 " " " " " NaBr " " $\text{Na}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \frac{1}{2} \cdot \frac{y}{102,9}$

Sommando le due quantità ho - come da ipotesi - 9,95g, quindi:

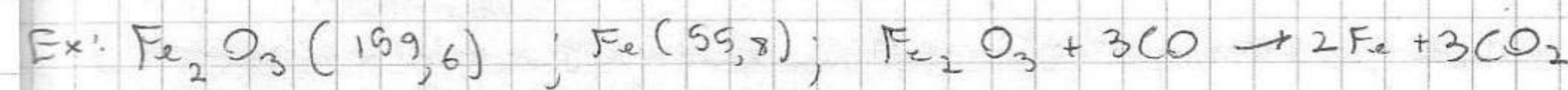
$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{9,95}{142,06} \text{ m} = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{58,45} + \frac{y}{102,9} \right)$ Sistema:

$$\begin{cases} x + y = 8 \\ \frac{9,95}{142,06} = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{58,45} + \frac{y}{102,9} \right) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,81g \\ y = 7,19g \end{cases}$$
 le % in peso saranno:

$$\begin{cases} \%(\text{NaCl}) = \frac{0,81}{8} \cdot 100 = 10,12\% \\ \%(\text{NaBr}) = \frac{7,19}{8} \cdot 100 = 89,88\% \end{cases}$$
 (vedi ex.)

Non sempre le quantità dei prodotti corrispondono alle moli nella reazione.

La PESA o RENDIMENTO della reazione non è 100%



Da 1kg si ottengono 9470kg di Fe. Rendimento reazione!

Da 1m di Fe_2O_3 ottengo 2m Fe $\Rightarrow m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000}{159,6} = 6,266 \text{ moli}$

$m(\text{Fe}) = 2 m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 12,532 \text{ moli} \Rightarrow g(\text{Fe - teoricamente prodotta}) = \text{m} \cdot \text{PA} =$

$12,532 \cdot 55,8 = 699,2g$ \rightarrow PARTE di ossidato PERDUTA

$$\text{RENDIMENTO} = \frac{g \text{ reale}}{g \text{ teorica}} \cdot 100 = \left[\frac{9470}{699,2} \cdot 100 = 67,22\% \right]$$
 5

[megli ex, se non incrociata, e' sottointeso in raddoppiamento del 400%]

13/12/2004 - TAVOLA PERIODICA

H		Elementi di transizione					He	→ El. quasi nulla
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	

Quale e' il criterio di incolonnamento? +1 il numero di elettroni nell'orbita piu' esterna [quando atomi interagiscono interagiscono la parte piu' esterna.]

[1] gruppo - METALLI ALKALI - 1 solo elettrone

[2] " - " - ALKALI-TERRI - 2 soli elettroni

[3] 1 - 3 elett.; [4] - 4 elett.; [5] - 5 e; [6] - 6 e; [7] - 7 e; [8] - 8 e (g. nobili)

Un atomo tende ad avere intorno a se 8 elettroni - REGOLA DELL'OTTETTO (quarta edizione)

Ex. H non puo' sopportare 7 elett.; quando ha 2 elettroni e' in una stabilita'. L'ultimo gruppo ha e' attento PIU' forte; tranne e' He gli altri sono attenti STABILI (non danno o e' molto la tendenza a reagire con altri elementi - GAS NOBILI). L'He e' gia' stabile [2 elett - 2 prot.].

Gli altri atomi invece reagiscono in modo da raggiungere la stabilita'.

Ex. Pensiamo H₂O. O ha 6 elettroni, quindi x avere una coppia stabile (8), ha bisogno di 2 elettroni di altri atomi. H ne porta 1 solo, quindi servono 2 atomi di H. ⇒ H₂O. [O qui atomo vuole in comune 1 elettrone] O e' circondata da 8 elett. e quindi si stabilizza energeticamente [non puo' esistere HO - O non raggiunge l'ottetto; lo stesso per H₂O + O non puo' avere 9 elettroni x la stabilita']

La capacita' di attrarre gli elettroni di legame e' detta ELETTRONEGATIVITA'. Caratteristica che si manifesta nei legami. Il ruolo dell'ELETTRONEGATIVITA' (decrescente; il piu' E e' il F > O > N > Cl > Br ... C > H ... Al > Mg ... Ca). Il + el. e' il F (in alto a sinistra); tende a diminuire da sx a dx e dall'alto verso il basso (il - el. e' in basso a sinistra) (il comportamento dell'He e' anomalo). > e' l'elettronegativita' di un elemento, > e' lo spostamento degli elettroni verso quell'atomo.

Prendiamo S. È in una zona intermedia; se fa legami con elementi telett, questi tendono ad attrarre gli elett. di legame di S [e viceversa]

Il n. max degli elettroni condivisibili è dato da 2 vicini: posizione nella tavola e regola dell'ottetto.

S deve attrarre 2 elettroni x supp. l'ottetto. Se fa legami con el. + elettroneg, potrà allontanare al max tutti i 6 elettroni più esterni.

Prendiamo Cl. Può avvicinare 1 elett. + allontanare 7.

La somma algebrica degli elettroni avvicinati e allontanati è il NUMERO DI OSSIDAZIONE.

Quelli che vengono avvicinati sono presi con segno "-" (l'atomo acquisisce una carica negativa), quelli allontanati con segno "+".

S può variare da un minimo di -2 o al max +6 \Rightarrow la indicazione di distribuzione elettroni.

Comprendendo come sono dist. nella tavola gli atomi e la tavola di elettroneg.,

si può ricavare il N.O. di tutti gli atomi. Regole di indicazione:

1) Somma algebrica di tutti i N.O. degli elementi di una molecola neutra deve essere 0

2) Ex: O_2 , H_2 , N_2 , O_3 ; molecole [int. poliatomiche] composte dello stesso atomo hanno lo stesso elett. e il N.O. = 0

3) Gli ALUMINI hanno 2 caratteristici: 1 solo elett. fuori e hanno i minori valori di elett. \Rightarrow tendono decisamente a cedere elettrone \Rightarrow se si trovano in molecole con atomi diversi avranno N.O. = +1

se consideriamo l'atomo solo, ex Fe anche qui N.O. = 0 [atomi vicini interagiscono tra loro ma distribuzione è simmetrica]

4) Gli ALUMINO-TERROSI, per le stesse ragioni del I gruppo, tendono ad allontanare i 2 elettroni \Rightarrow nelle molecole con \leftrightarrow atomi avranno N.O. = +2

5) Il F (+elettronegativo) attrarrà comunque 1. elettrone quando forma molecole con atomi \leftrightarrow \Rightarrow N.O. = -1 (tranne F_2 ; N.O. = 0)

6) L'O è il 2° +elettronegativo, quindi (quasi) sempre (tranne se O_2 , O_3) attrarre 2 elett. \Rightarrow N.O. = -2, tranne in H_2O_2 (derivato d'idrogeno e da derivati)

7) N.O.(O) = -1

gli elementi in basso a sx \rightarrow ad avere nei composti NO = +

gli elementi di transizione \rightarrow " " " " NO = +

Ex: No(Ag) = +1 sempre nei composti.

H

REAZIONI DI OSSIDAZIONE/REDUX In una reazione il n. degli atomi e' costante.

Se uno aumenta NO, l'altro lo diminuisce \Rightarrow elettroni allontanati = elettroni avvicinati.

\rightarrow possiamo bilanciare eq. chimica.

H

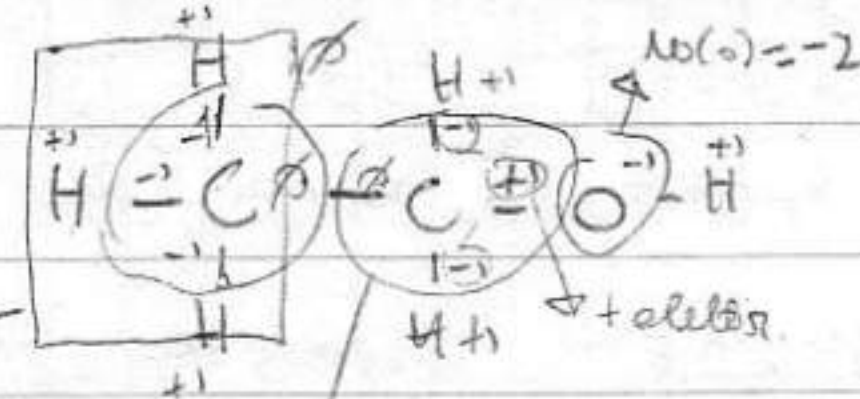
[Esempio di potassio]

Ex: K_2SO_4 ; $K \in I_{gr.} \Rightarrow NO = +1$; S va da -2 a +6; l'O sicuramente e' -2 (non e' H_2O_2 e non e' F). No(S) = ? Sappiamo che vale 0 altro NO. \Rightarrow

$$0 = x + 2 \cdot 1 + 4 \cdot (-2) = x + 2 - 8 = 0 \rightarrow x = +6 \rightarrow K_2SO_4$$

Problema e' quando \exists nella molecola + atomi di uno elemento con NO < 7.

Ex: C_2H_6O



NO: $C < O < H$

Per questo ragioneremo

$NO(C) = -1$; $NO(H) = +1$

$$NO(C) = -3$$

$$NO(C) = -1$$

Se non conosco la formula gli struttura della molecola allora

$$\text{altri: } C_2H_6O + 0 = 2x + 6 - 2 \rightarrow$$

$$x = \frac{4}{2} = +2 \rightarrow \text{MEDIA dei N.O. ottenuta dai singoli atomi (vista prima)}$$

H

E' possibile avere un NO FRAZIONARIO (atomi ci ramolati tra atomi di loro \Rightarrow media dei NO puo' essere frazionaria).

[Esempio di propene]

Ex: C_3H_6 \rightarrow $NO(H) = +1$; $NO(C) = -\frac{8}{3}$ (i 3 atomi di C avranno NO < 7 interi);

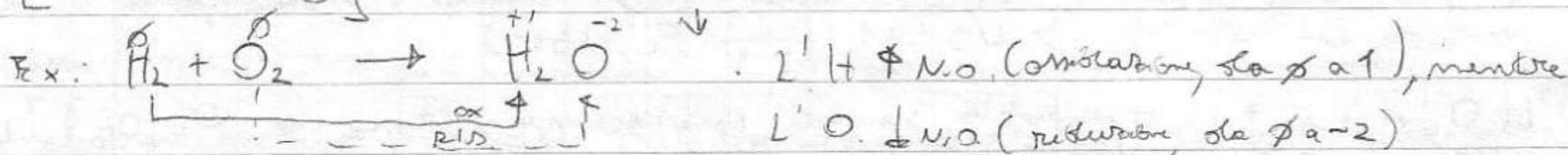
la media viene frazionaria

14/12/2004

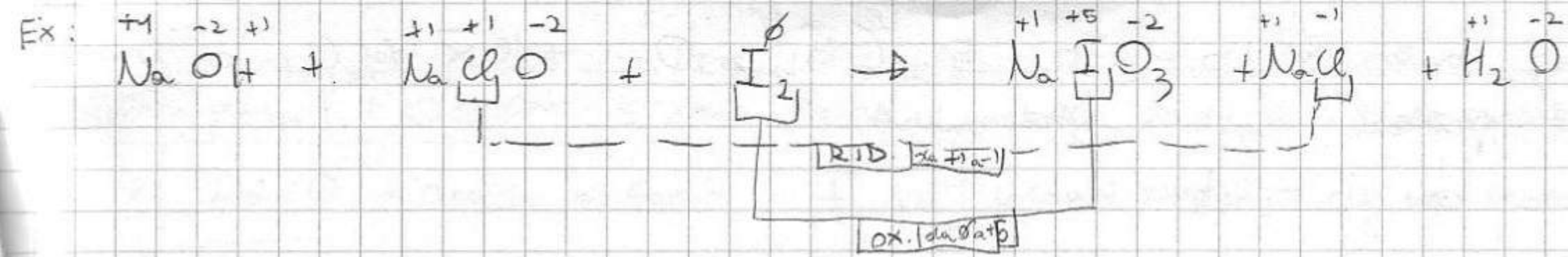
La variazione del NO, a se det. i C.S. di una reazione. Un elemento compie una

OSSIDAZIONE: \uparrow NO, e contemporaneamente in altro elemento \downarrow NO; RIDUZIONE,

[Σ variazioni = 0]



Ⓢ I due processi sono SEMPRE ACCOMPAGNATI.

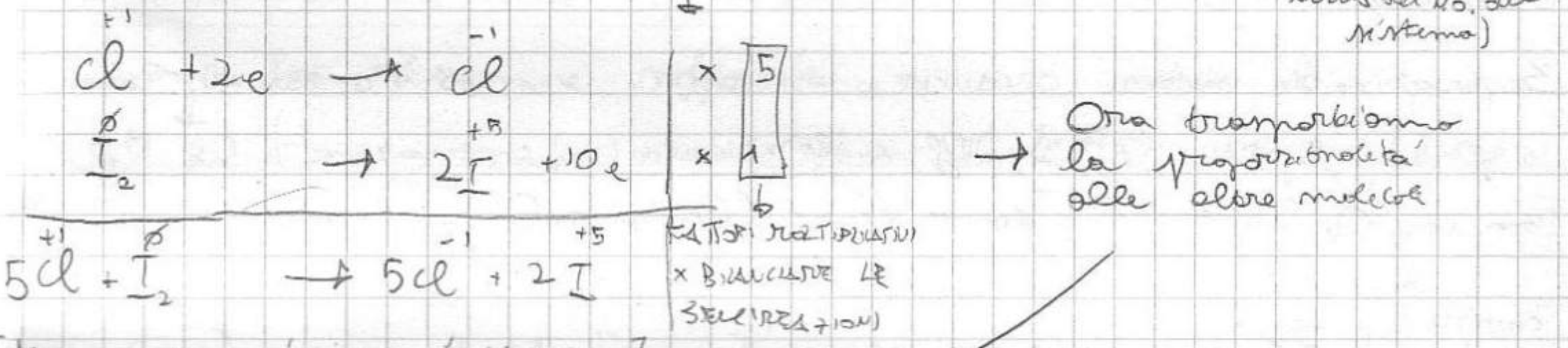


Separiamo due processi

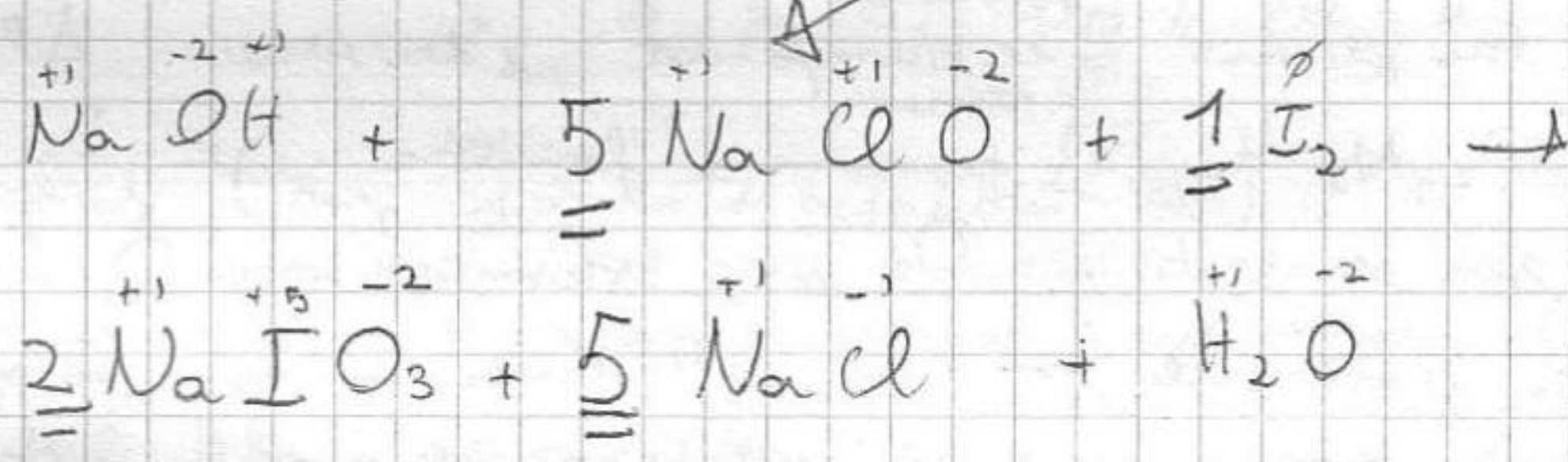
- Cl si riduce: da $\overset{+1}{\text{Cl}}$ a $\overset{-1}{\text{Cl}}$ $[\overset{+1}{\text{Cl}} + 2e \rightarrow \overset{-1}{\text{Cl}}]$. Vengono "squistati" elettroni. In questo caso ci sono $2e$ in +.

- I aumenta: da $\overset{0}{\text{I}_2}$ a $\overset{+5}{\text{I}_2}$ $[\overset{0}{\text{I}_2} \rightarrow 2\overset{+5}{\text{I}} + 10e]$. Vengono "catturati" 10 e da parte di I_2

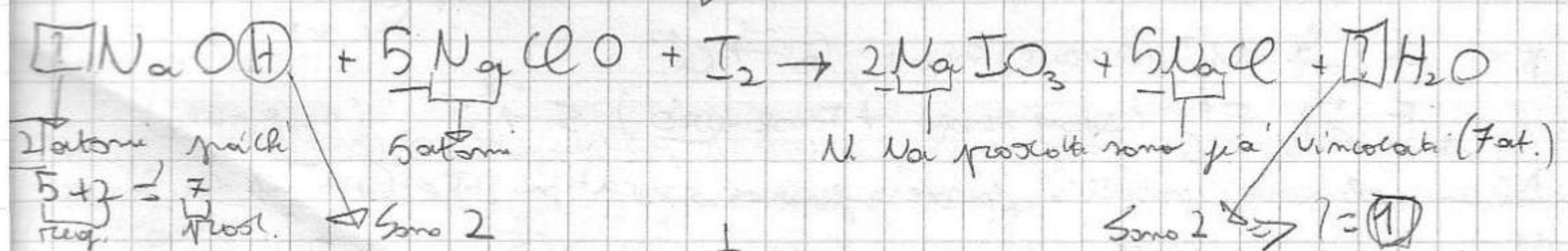
le m. di e acc. = m. di e ced. \Rightarrow moltiplicare i coeff. (x avere var. uguali del No. del sistema)



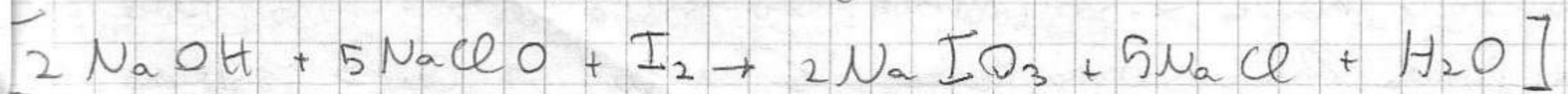
[Il rapporto minimo è 5/1]



coline molecole non variano N.O. - ex H_2O ; partono per colonne (c.s.)



la reazione è

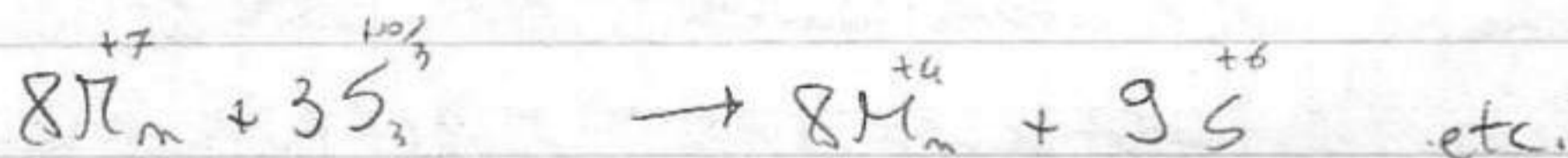
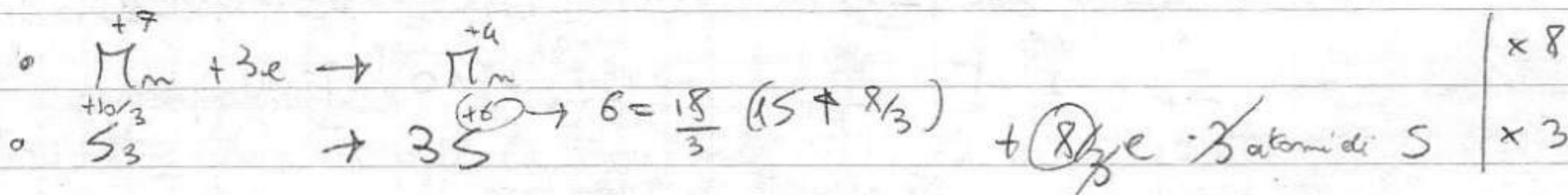
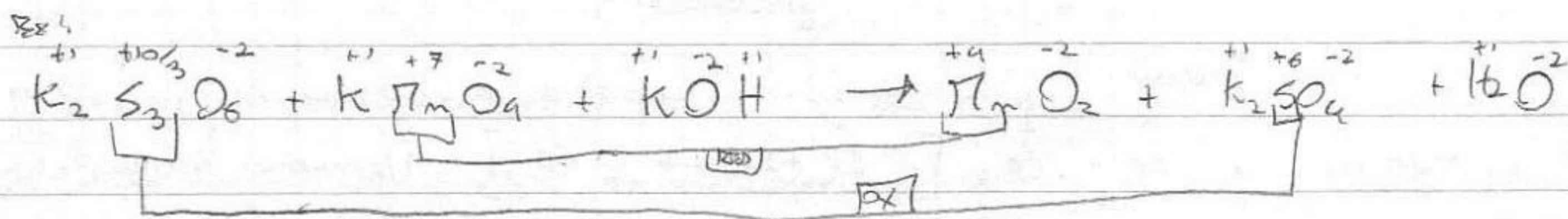


Controlla le N.O. verifica la reazione: $7 \rightarrow 7 \Rightarrow$ VERIFICATA
[non li avevo considerati]

(vedi (V) ex.)

Può capitare che NO (el.) = 0. Es: $C_6H_{12}O_6 + \text{le } \bar{X} \text{ del } C \text{ e } O$. Non c'è problema, anche se è frazionario.

[Redox con NO FRAZIONARI]



15/12/2004

Separazione tra sostanze ORGANICHE e INORGANICHE. Le 1. sono a base di ^[IDROCARBURI] Carbonio e idrogeno [ex proprio C_3H_8]. Difficile classificarli (m! combinazioni!) $C_x H_y$ + ⁿRegio; loro con O_2 [combustione] danno sempre CO_2 e H_2O come prodotti.

CHEMIA INORGANICA

- Sostanze di 1 solo elemento [NO=0]. Ex: Fe Ca

Distinzione tra elementi ^{NON METALLICI} elettronegativi; e ^{METALLICI} Δ Na
 ad ex. [O_2, N_2, H_2, F_2] tendono a formare M_n

molecole ben distinte. O_2 può presentarsi come O_3 [Ozono]. Nella nomenclatura tradizionale non si può attribuire un nome ad ogni molecola. \Rightarrow

] una nomenclatura "UFFICIALE" $O_2 \rightarrow$ DI-OSSIGENO $O_3 \rightarrow$ TRI-OSSIGENO.

Può capitare che alcuni elementi cedono/acquistano e. $X \xrightarrow{+m} X^{-m} =$ ANIONE (con carica -)
 $X \xrightarrow{-m} X^{+m} =$ CATIONE (con carica +)

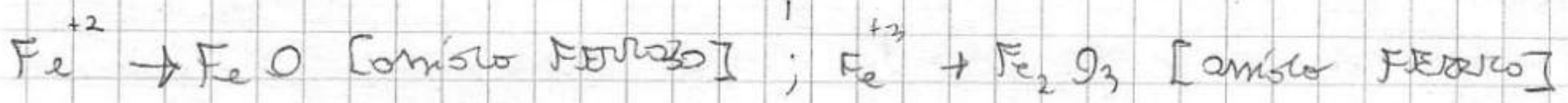
Ex: $Na \xrightarrow{-1} Na^+$ (CATIONE SODIO); $Ca \xrightarrow{-2} Ca^{+2}$
 $F \xrightarrow{+1} F^-$ (ANIONE FLUORO \rightarrow FLUORURO); $S \xrightarrow{+2} S^{-2}$ (SOLFURO)

Alcuni elementi metallici possono generare \leftrightarrow cationi. Ex: $Cu \xrightarrow{-1} Cu^+$
 Vengono usati i suffissi inferiori. Catione con NO. $Cu \xrightarrow{+2} Cu^{+2}$

minore è chiamato X-OSO [CATIONE PERSOLFO], quella \rightarrow è X-ICO [PERSOLFO].
 Ex: formula chimica SOLFURO PERSOLFO; S^{-2} e Cu^+ \Rightarrow Cu_2S ; SOLFURO PERSOLFO \Rightarrow CuS .

- Sostanze di 2 elementi; i composti XO sono gli OSSIDI. Si dividono in:
 1) OSSIDI BASICI e 2) OSSIDI ACIDI

1] Tutti i composti formati da METALLI (↓ elettr. - I, II gruppo, transizione e poche altri gruppi) + OSSIGENO. Si scrive PRIMA il metallo Poi L'O [elettr. ovunque]
 Ex: Na_2O + ossido di sodio. \downarrow particolare: Al_2O_3 si chiama anche **SESSESSO** OSSIDO di Al oppure **ALLUMINA**. Nel sistema internazionale e' il TRIOSSIDO di DIALUMINIO
 Combinazione 2/3 metallo/ossigeno

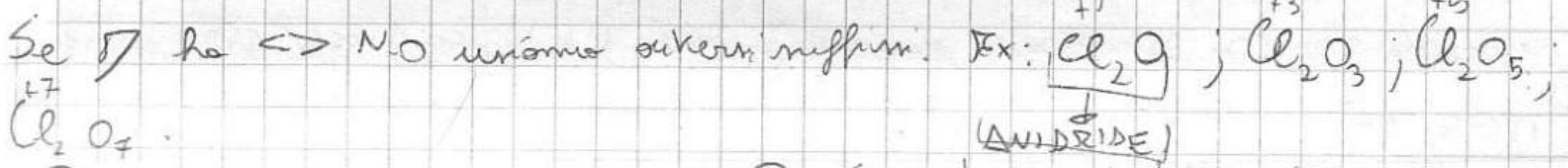


CaO in certi casi e' chiamato **CECE VIVA** (se si aggiunge H_2O fa la calce spenta)

2] Composti di cui uno e' un NON METALLO, e' altro e' O. Ex: CO_2 detta

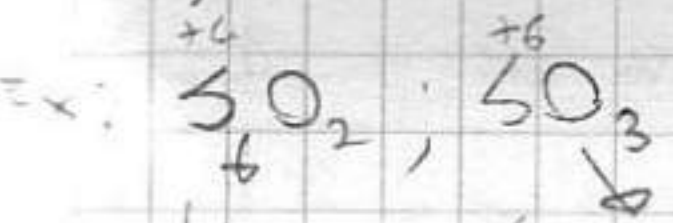
DISSIDO DI CARBONIO oppure ANIDRIDE CARBONICA. Si puo' formare anche

CO (monossido di C) - ossido. Se combinazione avviene con presenza di O e ci si forma il CO , anche in piccole quantità xke si lega **EMERGENTEMENTE** in maniera forte \Rightarrow si muore soffocati.



- ① - se NO. INIZIALE: \downarrow IPO - (lor - ossa)
- ② - " " " " (lor - ossa)
- ③ - " " " " " - (CS)
- ④ - se NO. INIZIALE: PER - " - (CS)

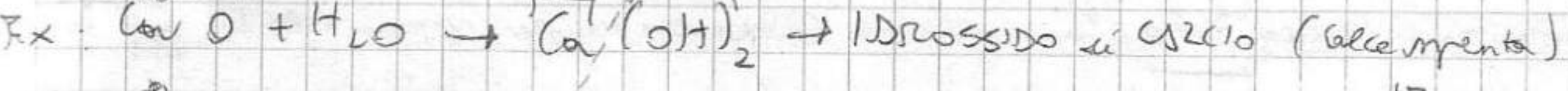
Se \downarrow ha solo 2 NO \leftrightarrow , allora:



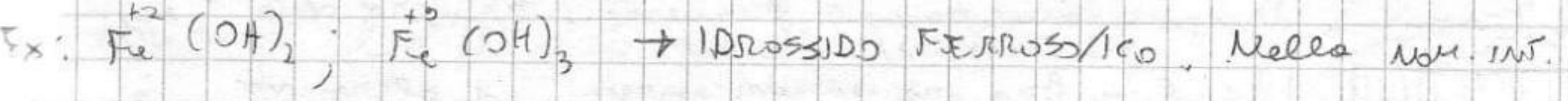
ORIDE SOLFOROSA / SOLFORICA (nom. INT. \downarrow comp. giunzioni di zolfo / bivalente)

• IDRACIDI: Composti con H legato ad elemento + elettronegativi (ex con Alogeni: HF, HCl, HBr: acido [fluor / clor / brom] idrico; con S: H_2S + acido Solf IDRICO (solfo di idrogeno); con N \rightarrow HCN acido cianidrico

Se OSSIDO BASICO reagisce con ACQUA si hanno gli IDROSSIDI (Belen) formati da METALLO, O, H



$(\text{OH})^{-1} \Rightarrow$ numero gruppo \times NO (gruppo) / NO (Metallo) \rightarrow $\text{X}^{+n}(\text{OH})_n$



si dice DI/TRI- IDROSSIDO di Ferro

> Se OSSIDO ACIDO reagisce con ACQUA si hanno (composti ternari) gli

① OSSIDACIDI (-)

Ex: $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. Se non ci sono problemi di NO, lo sost.

il ACIDO SOLFONICO.

Ex: $HClO$; $HClO_2$; $HClO_3$; $HClO_4$ [acidi OSSIGENATI del CLORO]
ACIDI: ipo-cloroso; cloroso; cloroso; (PER-CLORICO) Nel N.I. e' ACIDO TETRABOICO
SOLFORICO

↓

• SALI: Negli OSSIDI, uno o + H viene / vengono sostituiti con atomo di metallo.

Ex: $HClO_4 \rightarrow$ Perde H, ma mantiene elettrone. (e' rimpianto in H^+ e ClO_4^-) + la

ma interazione con CATIONE METALLICO forma un sale; Ex: $Na^+ + ClO_4^- = NaClO_4$

ovvero il PERCLORATO di sodio (possiamo avere anche quei <> combinazioni).

Ex: Al^{+3} ; SO_4^{-2} . Per formare un sale deve essere bilanciato: $Al_2(SO_4)_3$

Ex: H_2CO_3 . Posso sostituire solo 1 H e posso avere un sale $NaHCO_3$ [carbonato

acido di sodio o BICARBONATO di sodio] - Nello N.I. IDROSSI/BISSO CARBONATO di sodio;

oppure posso togliere 2 - Na_2CO_3 [CARBONATO di sodio]; oppure $NaHCO_3$

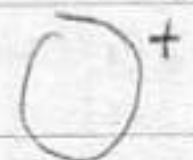
18/12/2004 MODELLO ATOMICI

Thomson scoprì che sottoposto alcune molecole a corapi elettromagnetiche esse si comportano +

gli ELETTRONI. Interpretò l'atomo come una matrice carica positiva con dentro elettroni.


2 anni dopo Rutherford per un foglio d'oro e lo attraversò fino a $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ mm.

La "spora" qualche particella e mosse come avvenne sopra la lamina. Se sparano

particelle α^+ \rightarrow  si verrebbero respinte (+ +). Invece quando tutte le α^+

passavano inalterate. Alcune erano deviate, pochissime erano respinte. Dedusse che

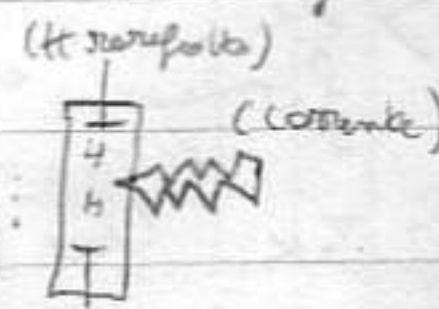
lo stragrande della lamina era vuoto \Rightarrow penso' che l'atomo era qualcosa tipo

 con tante zone vuote, un nucleo e corchi esterni (primo modello atomico)

Elaborò quindi un modello planetario. Ma ciò andava contro le leggi di Contr. energia

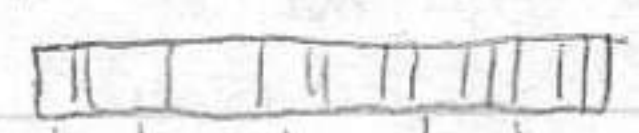
[elettrone sarebbe collassato su nucleo]

Rivoluzione introdotta da Bohr. Si osserva lo spettro di emissione dell'H:



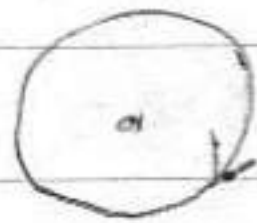
All' inizio e' incoerente (con corrente), poi (senza corrente) diminuisce luce fino a

formare trasparente. Vengono osservate le frequenze. Spettro dell'H non e' continuo

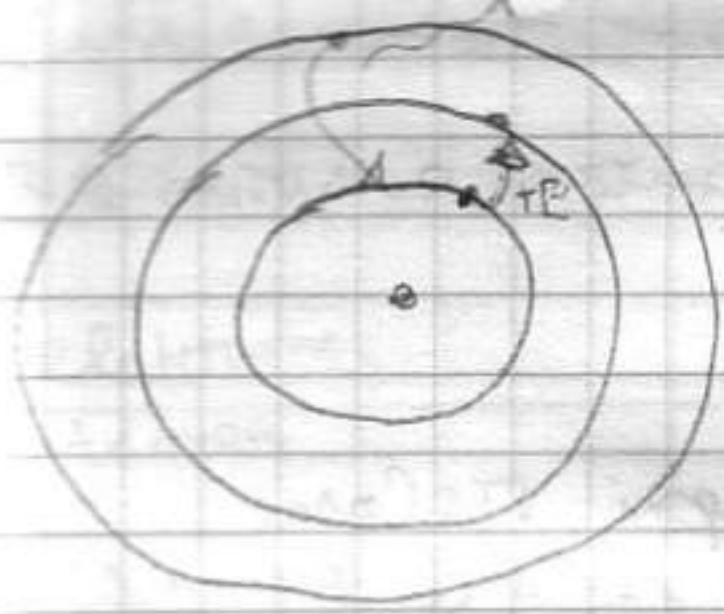
 + Ad alcune freq. era emessa energia, ad altre no.

L'idea di Bohr era quella che esistono l'Z di

orbite particolari / elettroni intorno al nucleo non dissipava



12) Energia $\Rightarrow E_n = costante$.



Formando e all'elettrone volta di livello.

Quando non è sotto tensione del sistema, l'atomo non è più in cond. stabili, l'elett. si torna al suo stato normale ed emette delle frequenze.

Puo' valutare E solo per quantita' definite, ste'

in mezzo 2 orbite stabili. Portando da queste condizioni offriamo che

$$\hbar \cdot \omega = \pi \quad (\text{modulo del momento della quantita' di moto}) =$$

$$\frac{h}{2\pi} \cdot \omega = \pi \quad [h = \text{costante di Planck} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}; \omega \text{ e quello}$$

che determina che alcuni raggi sono stazionari +

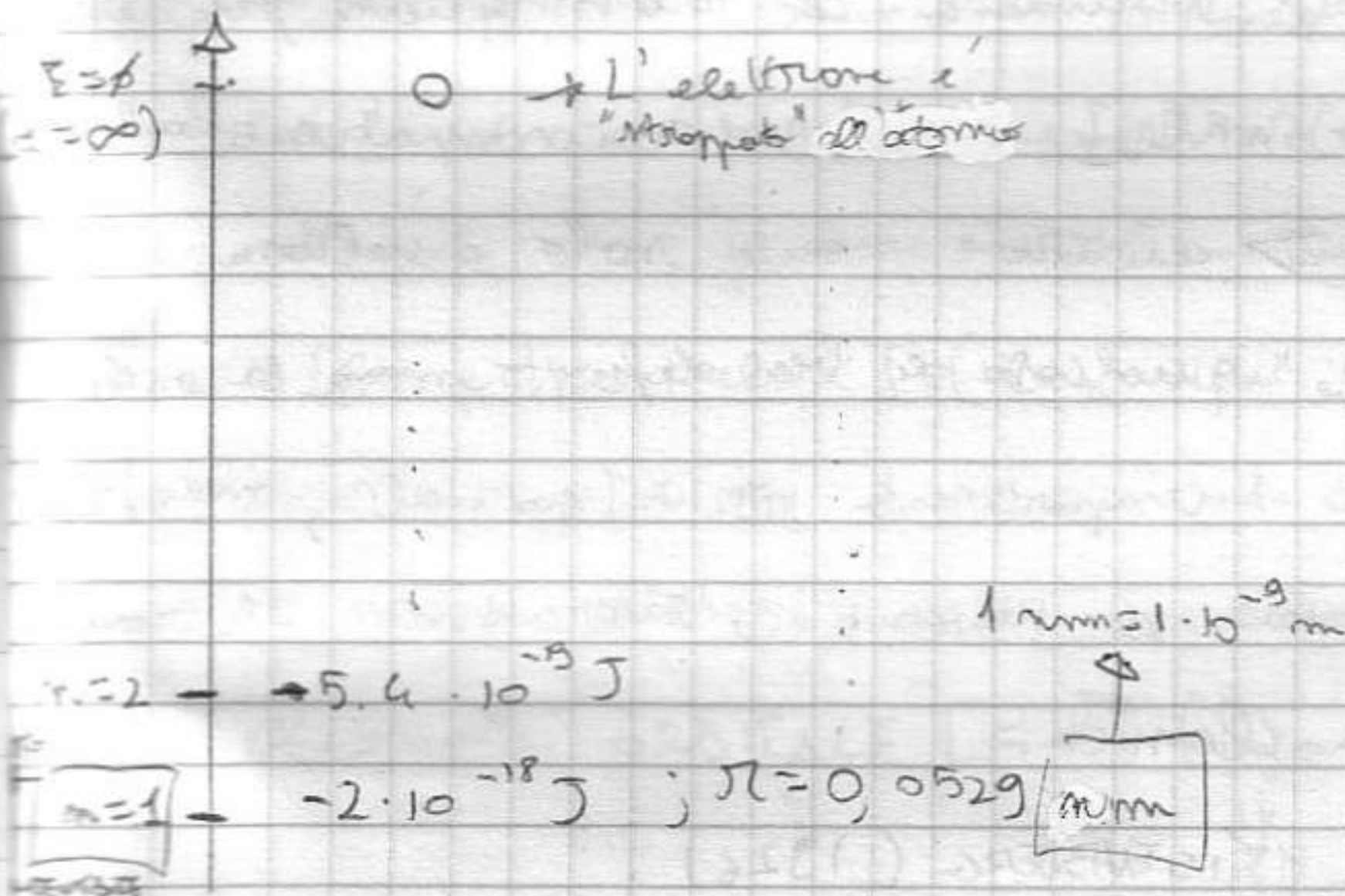
quant. trazione energia (E puo' avere solo valori discreti → quanti di E.) ⇒

$$h \cdot \omega = \pi; \quad m = \text{NUMERO QUANTICO PRINCIPALE e } \in \mathbb{N}^+$$

Per $m=1$ l'e. si partiziona in un'orbita circolare con $\pi \cdot v$ costante.

Formando E volta a 2 o superiori. Dopo e torna alla sua condizione di

stabilita' con molti di energia.



Dopo si elabora' un nuovo modello con una nuova tipologia di orbite

5 ipotizzato' che alcune orbite potevano essere ELLITTICHE. Furono costruite

di introduzione $l = \text{NUMERO QUANTICO SECONDARIO}$.

$$l \in [0, m-1] \quad \text{Aumentando la risoluzione dello$$

spettro delle frequenze si introduce $m = \text{NUMERO QUANTICO}$

③ QUANTICO; $m \in [l, +\infty]$. Infine si vide che le righe dello



Il loro potenziale viene diviso in due. Elettrone può restare in
 un atomo (in due versi) \Rightarrow fu introdotto $m_s = \text{NUMERO QUANTICO D}$
 $S \pm \frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Modello atomico è come SPECTRO + appiamento ad ogni stato.

Un modello che PREDICE alcuni comportamenti non sperimentabili.

Bohr non riesce a giustificare matematicamente i comportamenti.

Nel 1924 DE BROGLIE (Einstein e Planck introdussero il concetto di

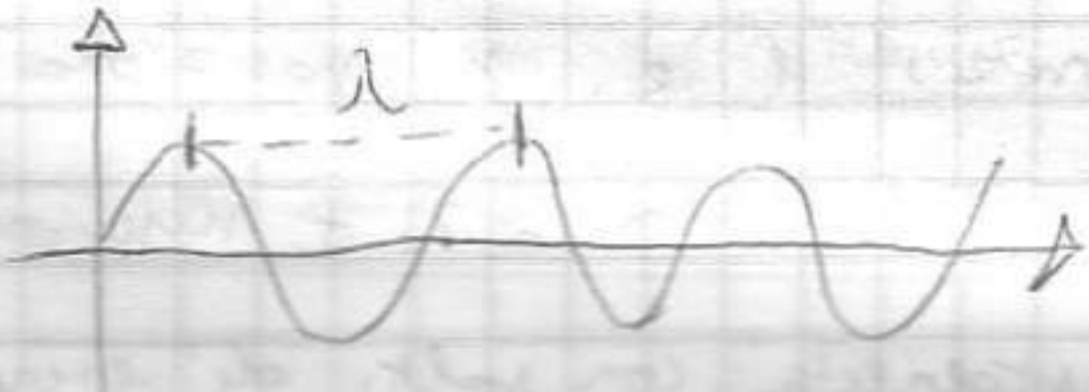
fotone) disse che se la radiazione elettromagnetica è cost. da particelle

discrete in movimento, vale il viceversa

Qualsiasi corpo di massa m e velocità v , avrà associato ad esso una

ond. elettromagnetica (così si dimostra) \rightarrow (oscillazione de non diminuisce energia)

la cui $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$. $[\lambda = \text{d. tra due max. successivi}]$



Per particelle di m elevata [es. 1g],

λ ha valori molto piccoli che \nexists strumento di misura questa frequenza.

Invece per particelle piccole [es. m_e], λ ha valori compatibili alle

dim. dell'atomo e misurabili \Rightarrow elettrone non è solo qualcosa che

gira intorno all'atomo; non è qualcosa di ben definito, ma la onde

il comportamento di un'onda \rightarrow comportamento DUPLICE (particella, onda) \Rightarrow

NON POSSIAMO DEFINIRE CON PRECISIONE la POSIZIONE e la VELOCITÀ dell'elettrone.

Non interpretabile con la fisica classica.

PRINCIPIO di INDETERMINAZIONE di HEISENBERG (1926):

$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m}$	$\Delta x =$ INCERTEZZA nella misura della posizione
	$\Delta v_x =$ " " " " " " velocità

Il prodotto delle incertezze non è piccolo a piacere, ma per forza

dipende a quel rapporto. \Rightarrow NON POSSO PARLARE di ORBITA dell'elettrone.

Possiamo solo dire solo un'idea della **PROBABILITÀ** di trovare l'elettrone.

(14)

prima parola di CERTI.

Si è abbandonato il concetto di ORBITA, e si è passati al concetto di ORBITALE: zona dello spazio dove ha una certa probabilità di trovare l'elettrone.

17/12/2004

EQUAZIONE D'ONDA di SCHRÖDINGER → studio della $\psi(x)$ d'onda (comportamento oscillatorio dell'elettrone). È una eq. differenziale.

$\psi = \psi(x)$ è una onda di probabilità
 = componenti dell'elett. nello spazio

$$\nabla^2 \psi = -E \psi \quad \rightarrow \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} +$$

È possibile risolverla esattamente solo per e⁻ H. Per gli altri la risoluzione è approssimata. Il n. di soluzioni è ∞.

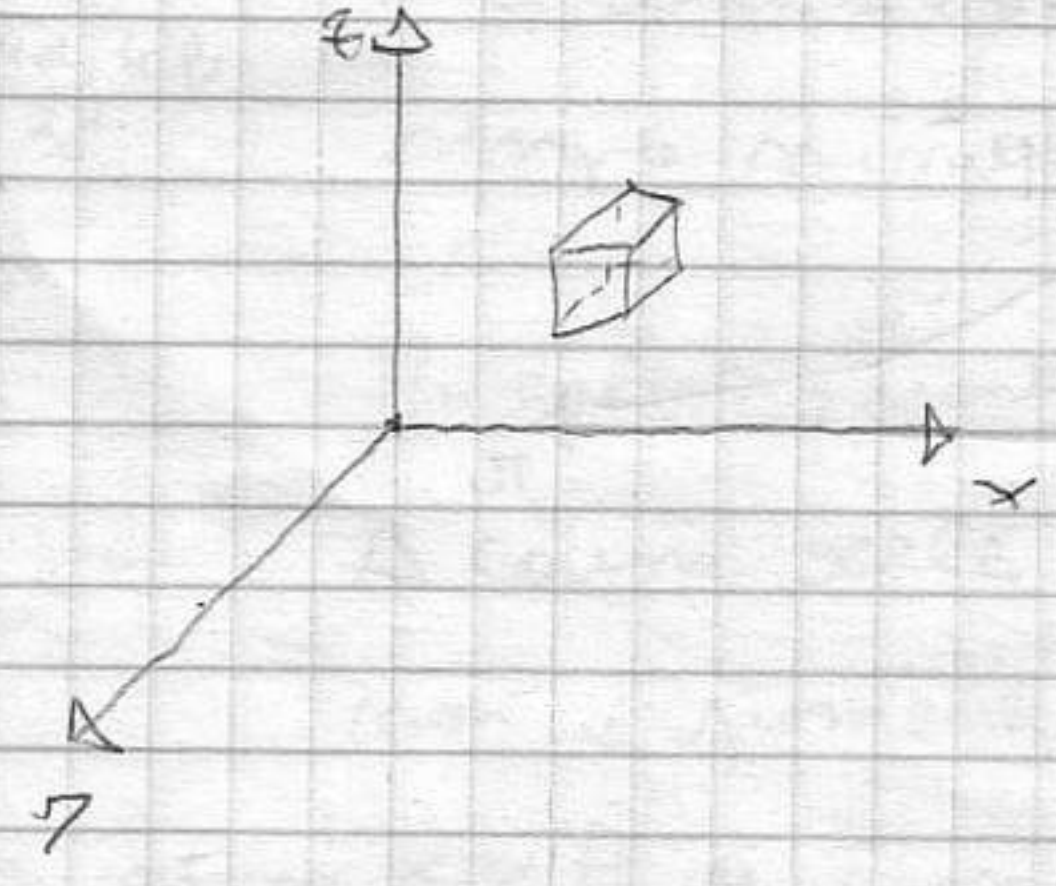
$\psi = f(a, b, c, d)$. Ma solo alcune soluzioni rispettano le limitazioni fisiche, ex. H: e⁻ elettrone della \exists + altre condizioni (tutte le possibili combinazioni, solo alcune soddisfanno condizioni iniziali) → CONDIZIONI:

$a \in \mathbb{N}^+$; $b \in [0, a-1]$; $c \in [-b, b]$; $d = \pm \frac{1}{2}$ → NUMERI QUANTICI [REGOLE DI SELEZIONE]

ma mentre prima erano stati introdotti e giustificati sperimentalmente

[postulati] dopo questa quantizzazione (approccio quanto-meccanico) sono ottenute da problemi matematici ⇒ la quantiz. NON È PIÙ IMPOSTA [come postulata] (lean mat. molto + solida) → possono prevedere comportamenti energetici di sistemi complessi.

I risultati sono $\psi(x)$ dell'onda mat. associata all'e. dentro l'atomo, ed è chiamata ORBITALE [$= \psi$] (l'org. precisa e puntuale del sistema).



Possiamo collocare il valore in ogni punto dello spazio. \downarrow PROBABILITÀ

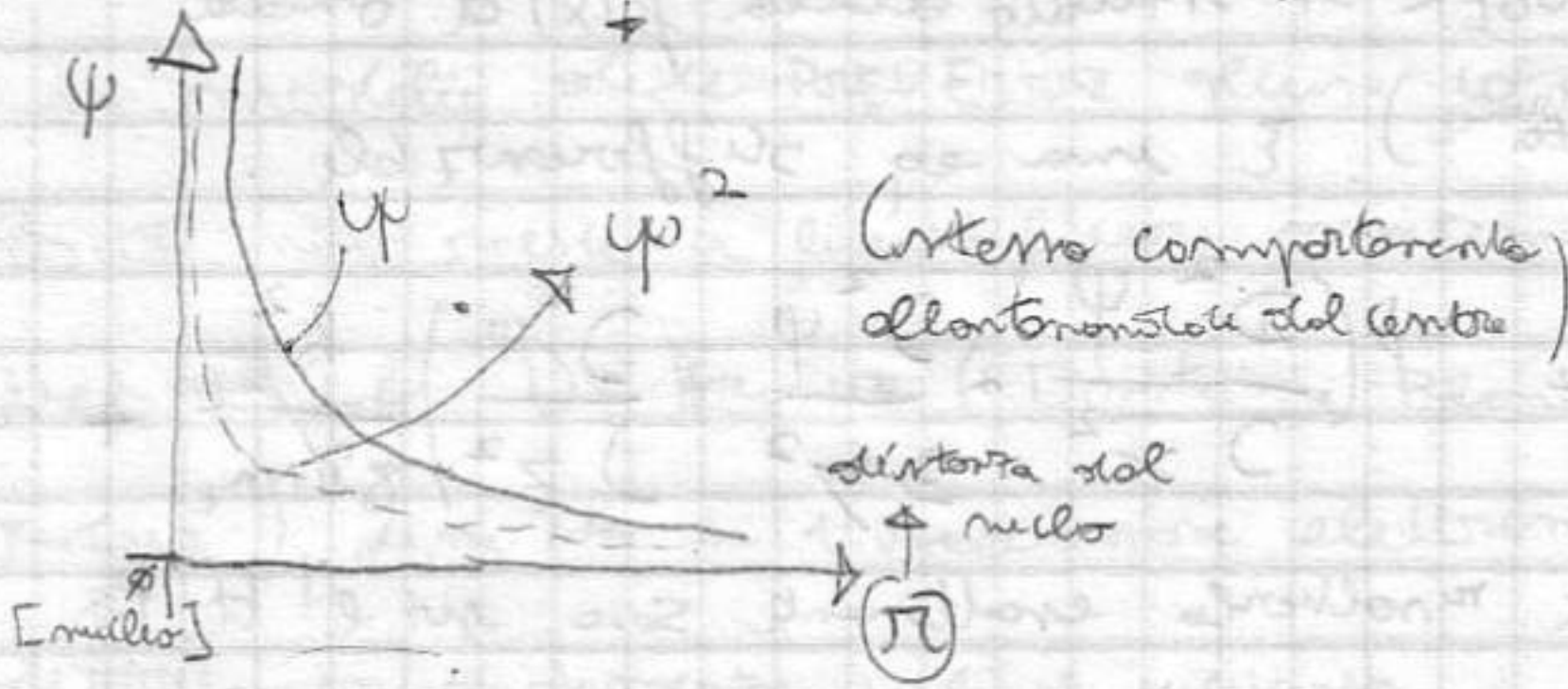
A noi interessa sapere la PROB. o come è lo distrib. prob. nel "quadrante".

La prob. di trovare l'e. in una precisa posizione [ex: cubo lato minimo]

ψ^2 . Maggiore è questo valore, poiché è il costo, in quella zona

nona' meglio se la sfericita' di carica negativa. Soprattutto in
 gli studi sulle l'adattamento di carica e' utile x conoscere le interazioni
 degli atomi nei legami.

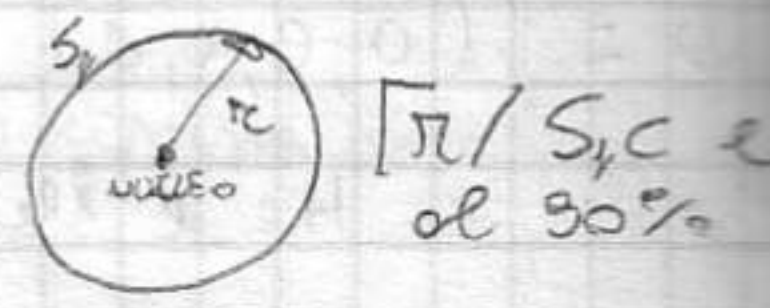
• $(n=1 \mid \rightarrow l=0 \rightarrow m=0)$



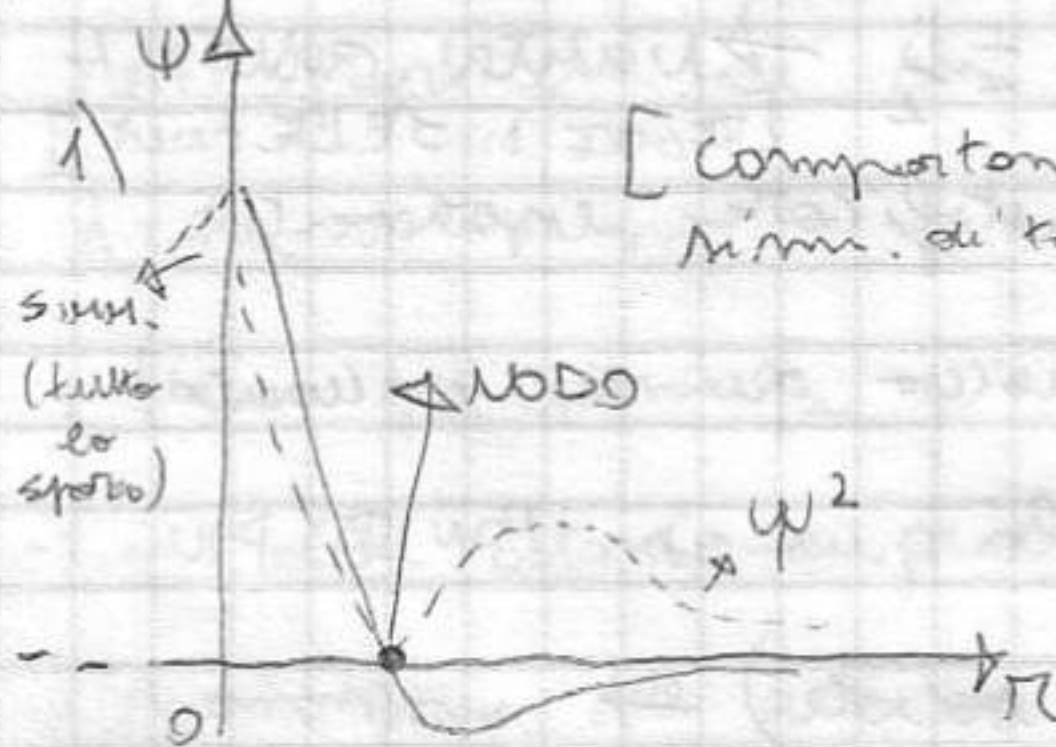
3. SIMMETRIA (3 cariche concentriche) → SFERICA
 L' elettrone non e' costretto a
 finita: $\lim_{\pi \rightarrow +\infty} \psi = 0$

Si consideri una particolare superficie 3D che ha all'interno il 90% di
 prob. di trovare un elettrone. [equipotenziale]

In questo caso esso si ha una SFERA:

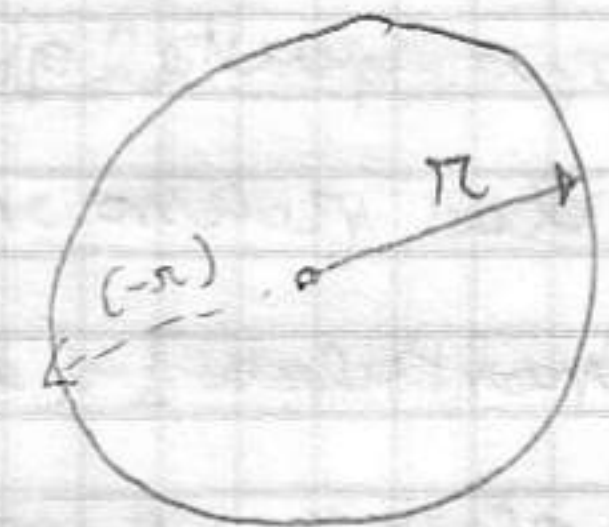


• $(n=2 \mid \rightarrow l=0, 1 \rightarrow m=0, 1)$ il Comportamento $\psi(n=2, l=0, m=0)$



[Comportamento risultante. Min. di tipo sferico] → Rappresentazione sferica (sempre 90%)
 $\pi \Delta \pi > \pi_{m=1}$

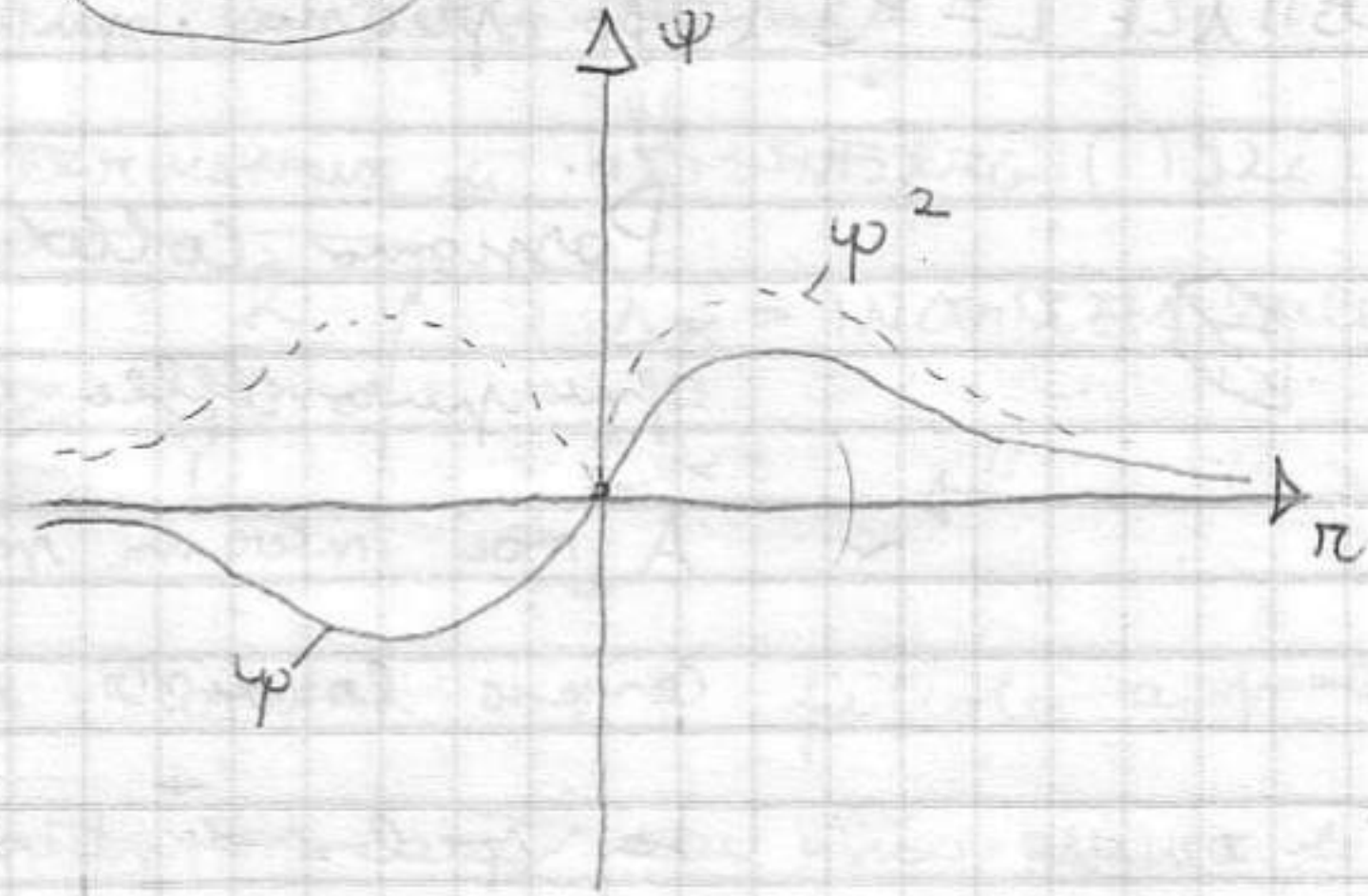
[il min. che e' il comportamento che
 intorno al nucleo, non solo in m=1]



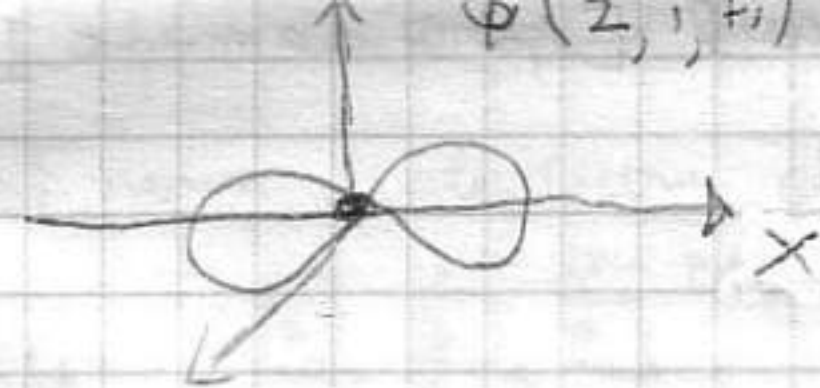
[Condizione di risultato di m=1, m=0]

→ Dopo volta che: $\forall m$ e $l=0 \rightarrow$ DISTRIBUZIONE SFERICA \rightarrow [LETTURA 5]

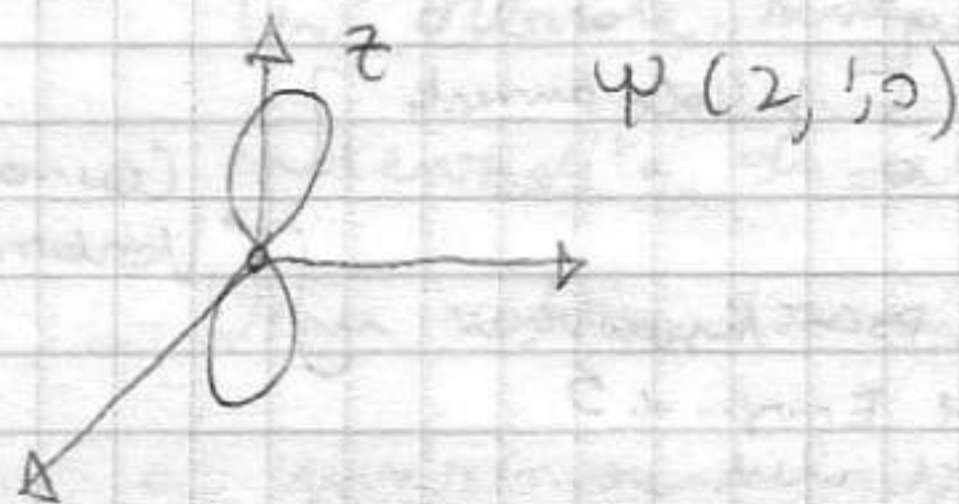
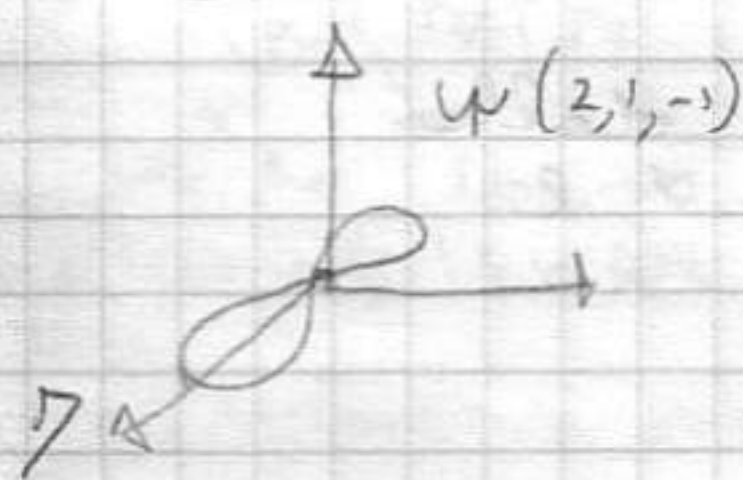
2) $(n=2 \mid l=1 \rightarrow m=-1, 0, 1)$ → (colori. che non e' analogo, indip. da m)



(16) La forma 3D di un'orbitale (sempre nel 90% di prob. di trovare l'e')



la variazione di m non cambia la forma, ma solo l'orientamento [axe x, y, z]



> $\forall m$, con $l=1$ [$m=1; m=0; m=-1$] \rightarrow forma a doppio modo \leftarrow

LETERA
P

> $\forall m$, con $l=2$ [$m=-2 \dots +2$] \rightarrow

LETERA
D

> $\forall m$, con $l=3$ [$m=-3 \dots +3$] \rightarrow gli orbitali hanno

LETERA
F

Al crescere di m aumenta il volume dello spazio che ha il 90% di ψ . e (gli altri parametri quantici sono difficili da trovare \rightarrow atomi molto grandi)

ORBITALI:

H

1s (1, 0, 0)

m. orbitali
 \uparrow
 $N_{TOT} = 1$

($m=4 \rightarrow m_{TOT}=16$) + $\uparrow m$ + $\uparrow N_{TOT}$

2s (2, 0, 0)

]= 4

2p (2, 1, -1, 0, 1)
(4, 1, 1, 2)

3s

3p

3d

]= 9

ENERGIA ASSOCIATA AGLI ORBITALI: dipende da (n) [nel caso dell'H]

E \uparrow

All'aumentare di n aumenta n , ma di un incremento

sempre minore. [F]

Problema quantistico meccanico orbitale

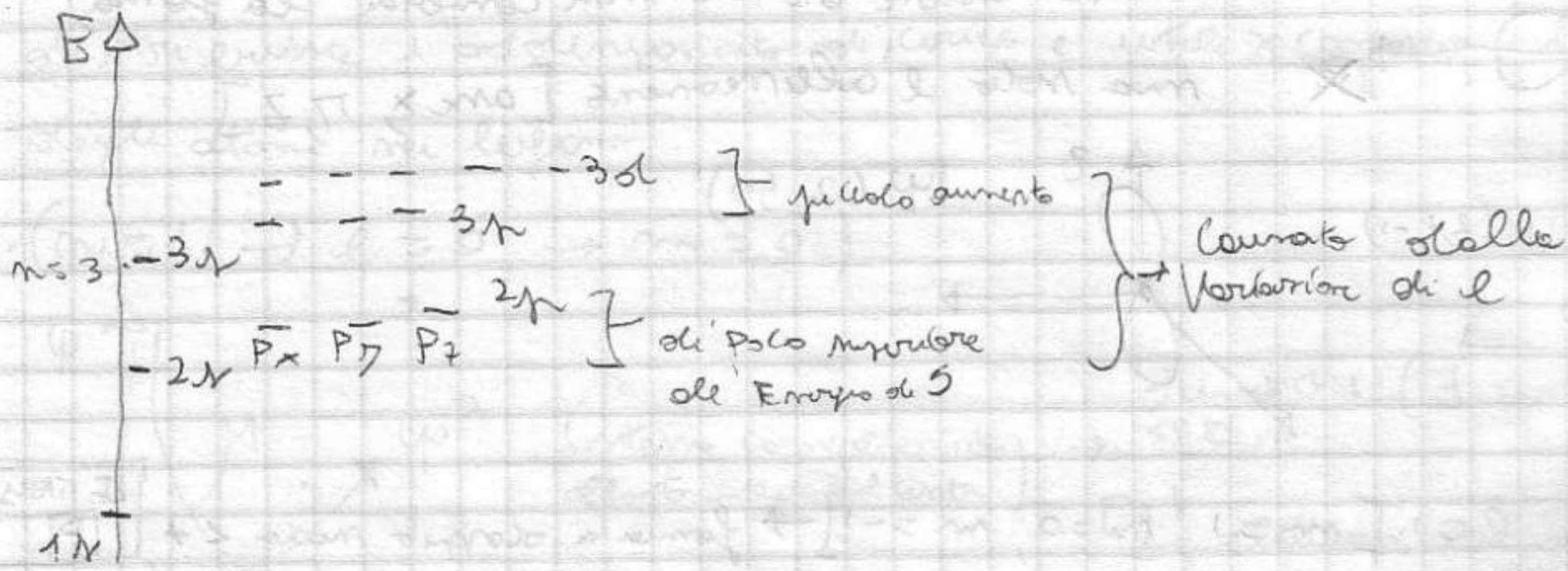
A causa delle interazioni (elettron-elettron) non è possibile avere risultati esatti x l'eq di Sch.

non è possibile avere risultati esatti x l'eq di Sch.

Anche per atomi \leftrightarrow H si possono avere $f(\text{onda})$, quindi orbitali

con forme e dimensioni simili all'H. Cambiano però i valori (F)

delle energie; infatti E dipende sia da n che da l [parzialmente]

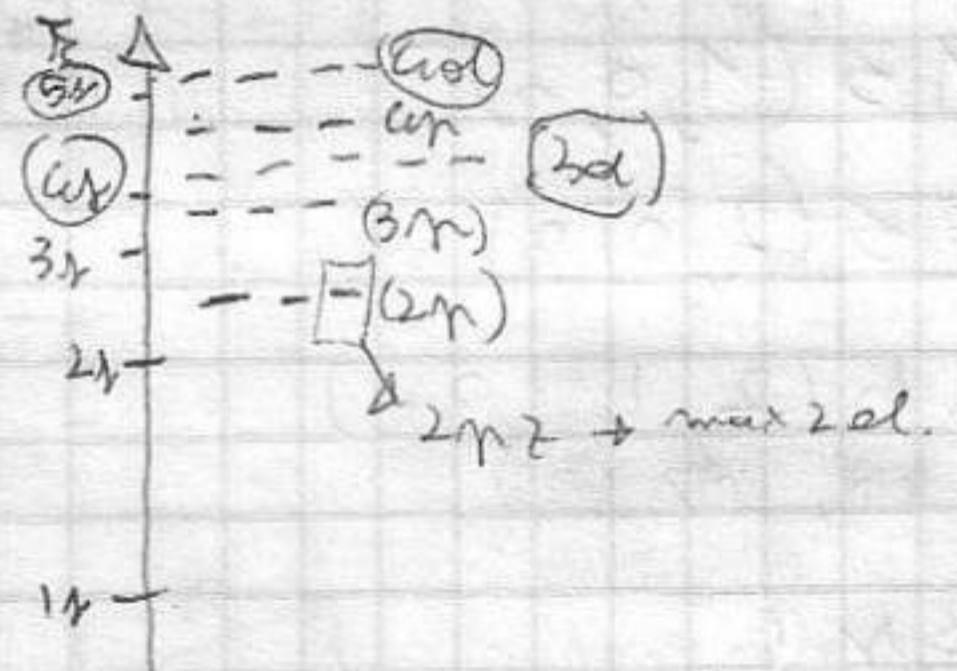


20/12/2006

Per elementi con $2s +$ eletta, energia dipende anche da l .

Se $n=3$ noi abbiamo ad ex. $3s, 3p, 3d$. [nell' H avevano costante energia = ORBITALI DEGENERI]. In altri elementi, $3s < 3p < 3d$ (direttamente $-s; -p; -d \rightarrow 1, 3, 5$, orb. degeneri). Può capitare che alcuni orbitali con $n <$ abbiano $>$ energia.

$4s < 3d$, nonostante ($n > m$). [$5s < 4d$]. Solo energetico e meno interno \Rightarrow e' piu' facile avere interazioni su quantita' di energia.



La mole di energia [permette] su orb. la CONFIGURAZIONE ELETTRONICA di tutti gli elementi [e' necessario, oltre alla mole, 2/ il PRINCIPIO di ESCLUSIONE di PAULI]:

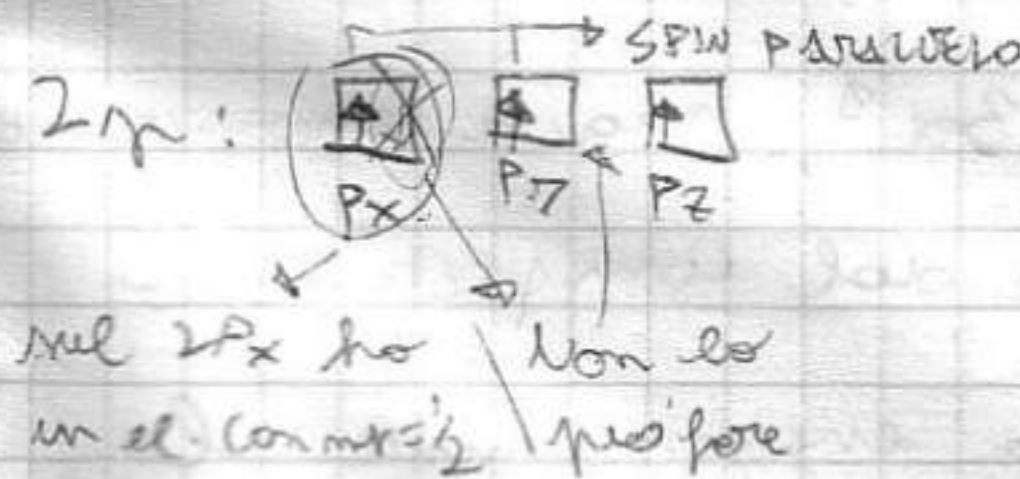
orb. interno di un atomo non possono [due elettroni con gli stessi 4 numeri quantici. \rightarrow Non e' possibile che [due

ψ identiche che determinano il comportamento di due el. diversi (le soluzioni di ψ devono essere indipendenti tra loro) $\rightarrow m_1 = m_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2 \Rightarrow m_{z1} = 1/2 \neq m_{z2} = -1/2$ (ogni orbitale ha max 2 elettroni);

3/ PRINCIPIO DELLA MASSIMA MULTIPlicitA' (di HUND): quando ho orbitali degeneri (ex: $2p: p_x, p_y, p_z$. Sicuramente hanno $n=2, l=1$; $p_x \hat{=} m=-1, p_y \hat{=} m=+1, p_z \hat{=} m=0$) - n ho due el. con 2 m.q. =, questi

(18) si posizionano su orbitali diversi \Rightarrow tendono ad avere $m \neq$; questi 2 elettroni si pos. nel max. n. orbitali degeneri disponibili

in forma canonica con lo stesso nr. (dalle ex: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots$; (1), (2), (3) sono 3 elettroni che si riempiono gli orbitali n)

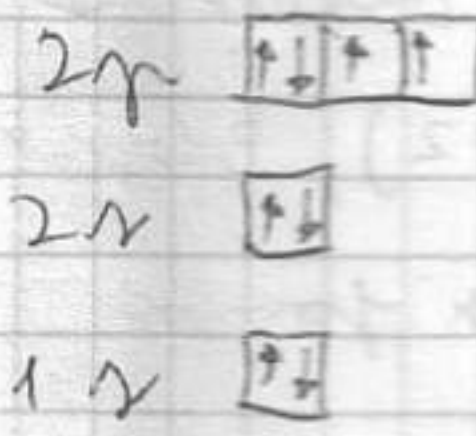


Un orbitale senza elettroni è un orbitale vuoto → potenzialità di accogliere un altro elettrone. Una volta "riempiti" i 3 orb. def. un sottoguscio

4 elettroni si trovano a parità di energia nel primo con spin ANTIPARALLELO: $\uparrow\downarrow$ (orb. vuoto); \uparrow (orb. SEMI PIENO); $\uparrow\uparrow$ (orb. PIENO). Si parte dal livello + basso a quelli + alti (metodo di AUFBAU → "costruzione").

Ex: costruzione atomo O, [Z=8]. Il 1° elettrone ancora in 1s (orb. an. + basso $\uparrow\downarrow$ + $n=1, l=0, m=0$); il 2° ancora in 1s con spin opposto (Pauli) + ($\uparrow\downarrow$ + $n=1, l=0, m=0, m_s = -\frac{1}{2}$); il 3° ancora in 2s, così come il 4° ($n=2, l=0, m=0, m_s = +\frac{1}{2}$); il 5° ancora - perché non è pieno - ancora in 2p. È formato costituito da $\uparrow\downarrow$, il 6° ed ex. ancora in $\uparrow\downarrow$ ($n=2, l=1, m = (-1, 0, 1)$); il 6° - secondo AUFBAU - ancora nell'orbit. vuoto, e quindi $\uparrow\uparrow$ (stesso spin + $n=2, l=1, m = (-1, 0, 1)$); il 7° - come il 6° → $\uparrow\uparrow\uparrow$; infine il 8°, perché tutti e 3 sono semi vuoti, ancora con spin opposto nel primo + $\uparrow\downarrow\uparrow$.

La config. elettronica dell'ossigeno ottenuta è:



→ Un modo più compatto per la rappresentazione è:
 $n + \text{orb.} \rightarrow m \cdot \text{el.} \text{ punti nel orbitale}$
 $2s^2 2p^4$

Un altro modo per scrivere la config. di atome + complessi è quello di scrivere solo gli elettroni + esterni (importanti x i legami)

EX: Na [Z=11]; scrittura compatta: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Rappresentazione del gas NOBILIZI che piccole elements (orbita pieno - nuova + a richiesta, a modo tanto energia per $\uparrow m$)

Per non scrivere troppo si usa SOLO il livello + esterno insieme al gas nobile che precede

Na: [Ne] 3s¹

Il Ne [Z=10] infatti ha propria configurazione $1s^2 2s^2 2p^6$

oltre alle immersioni di energia, ci sono anche altre eccezioni.

Ex: Cu [Z=29]. Dovrebbe avere $4s^2 3d^9$, ma è energeticamente sfavorevole rispetto a $4s^1 3d^{10}$. Ciò dipende dal completamento della serie di orbitali d, che stabilizza energeticamente la molecola. (oltre alla vicinanza energetica dei livelli)

Si può schematizzare ulteriormente la config degli atomi [RAPP. DI LEWIS]

Intorno all'elemento vengono rappresentati gli elettroni + esterni.



Si va "a capo" nella tab. per. perché dopo i gas nobili aumenta nel e ricomincia il riempimento per un nuovo livello (periodicità).

Altre coralt. piccole tavola periodica:

- DIMENSIONI ATOMICHE: r minima tra 2 atomi dello stesso elemento.

Le dim. di atomi e stesso gruppo, \uparrow verso il basso (questo aumenta)

\rightarrow allontanamento + lontano dal nucleo; lungo i periodi - invece - le dimensioni si minimizzano (non linearmente): $\text{Li} \rightarrow \text{F}$; $\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$

elettroni sono $>$ attratti dal $>$ n. di protoni nel nucleo \Rightarrow

si avvicinano le corche; Li ($r_{\text{at}} = 152$); Br ($r_{\text{at}} = 112$); B ($r_{\text{at}} = 85$)

..... Ne ($r_{\text{at}} = 71$). Se atomi acquistano elettroni, si forma

un anione di $r_{\text{at}} >$ (Ex: F (72) + e \rightarrow F⁻ (136)); invece se cedono

e si forma catione, $r_{\text{at}} <$ (Ex: K (231) \rightarrow K⁺ (133) + e)

- ENERGIA DI IONIZZAZIONE: en. necessaria per fornire ad un atomo

affinché l'elettrone venga strappato dall'atomo stesso. Dipende

dalle forze attrattive. Gli atomi più facilmente "strappabili" sono

quelli con elettroni "isolati" e lontani dal nucleo \rightarrow elementi

(20) del I gruppo. E' \uparrow da sx \rightarrow dx, \downarrow da su \rightarrow giù; e minima

il cerchio, e mai è il F. L'andamento non è perfettamente lineare.

- AFFINITA' PER L'ELETTRONE: energia messa in gioco nell'acquisto di un e. da parte di un atomo neutro. Non è sempre correlata perché molti elementi hanno scarsa affinità (el. di TRANSIZIONE). Alcuni altri, invece, hanno aff. elevata (es: F). D. molto affinità è maggiore da me, meno verso giù e meno verso sx.

- ELETTRONEGATIVITA' (vedi p.). Quarta caratteristica, <> delle altre, si esprime solo quando l'atomo forma dei legami (non è applicabile nell'atomo da solo).

21/12/2004

MISURE DI CONCENTRAZIONE. La materia si presenta spesso sotto forma di miscela. Possono essere classificate così:

- A seconda della dispersione specifica degli elementi, quindi

OMOGENEE o ETEROGENEE. → Acqua e olio

Ex: Acqua e vino → Dopo un po' si è dispersa la sostanza in maniera uniforme

→ le [emulsioni], strutture non partic. stabili.

- In base allo stato FISICO che presentano:

SOLIDO, LIQUIDO, GASSOSO

leghe metalliche (omogenee)
Ex: H_2O e alcool

Se la miscela di liquidi o gas

sono omogenee si chiamano SOLUZIONI

Liquido + SOLIDO → LIQUIDO + GAS
Ex: $H_2O + NaCl$, $H_2O + vino$, $CO_2 + H_2O$. Per

i gas le sol. si ottengono solo portandole da gas

Nelle sol. liquide si identifica un SOLVENTE (sostanza pura iniziale

che è nello stesso stato di aggregazione della soluzione finale; ex

H_2O + $NaCl$ = sol. liquida) e un SOLUTO (stato di aggregazione diverso).

Nel caso di entrambi liquidi non si parla di soluto e solvente.

È imp. det. QUANTO soluto è disciolto rispetto al solvente rispetto

in genere ai componenti della miscela.

L'analisi indiretta sta a indicazione della presenza dei componenti (% in peso). Nel caso di miscele liq. o gas si controlla la [concentrazione]

- **ΠΟΛΑΡΙΤΑ' [M]**: è il rapporto tra $m(\text{SOLUTO})$ rispetto al volume della miscela misurato in LITRI. Si può applicare sia a sol. liquide che a sol. gassose,

$$M = \frac{m(\text{SOLUTO})}{V(\text{L})}$$

- **ΠΟΛΑΡΙΤΑ' [m]**: è il rapporto tra $m(\text{SOLUTO})$ rispetto alla massa $m = \frac{m(\text{SOLUTO})}{Q(\text{kg})\text{SOLVENTE}}$ in kg del solo solvente.

Quando implicitamente si parla di concentrazione si parla di M + importante l'unità di misura (ex: $\frac{\text{g}}{\text{L}} = M$; $\frac{\text{g}}{\text{kg}} = m$) [controlla prima]

Quando è difficile stabilire solv. e soluto si usa la FRAZIONE MOLARE

$[x]$; indica che la presenza di una specie i è data da $x_i = \frac{n_i}{n_T}$

Ex: H_2O (2 moli); $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (8 moli) $\Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{8+2} = \frac{2}{10} = \frac{1}{5} = 0,2$.

Essendo un rapporto di moli, x_i è un numero puro; $\sum_{i=1}^n x_i = 1$.

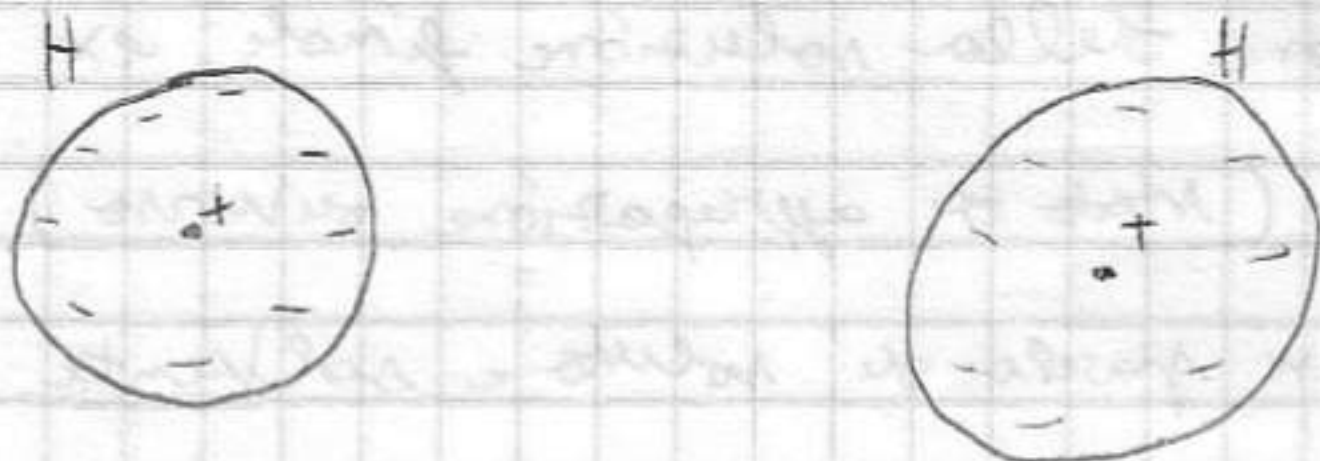
Si può usare x la concentrazione anche la PERCENTUALE IN PESO $\% (w)_i = \frac{q_i}{q_T} \cdot 100$

Ex: (vedi III ex.)

DENSITA': $d = \frac{m(\text{MATERIA}) \rightarrow \text{in Kg}}{V(\text{MATERIA}) \rightarrow \text{in litri}}$

10/1/2005

LEGAME CHIMICO. Come accade quando interagiscono gli atomi. [Ex: H]



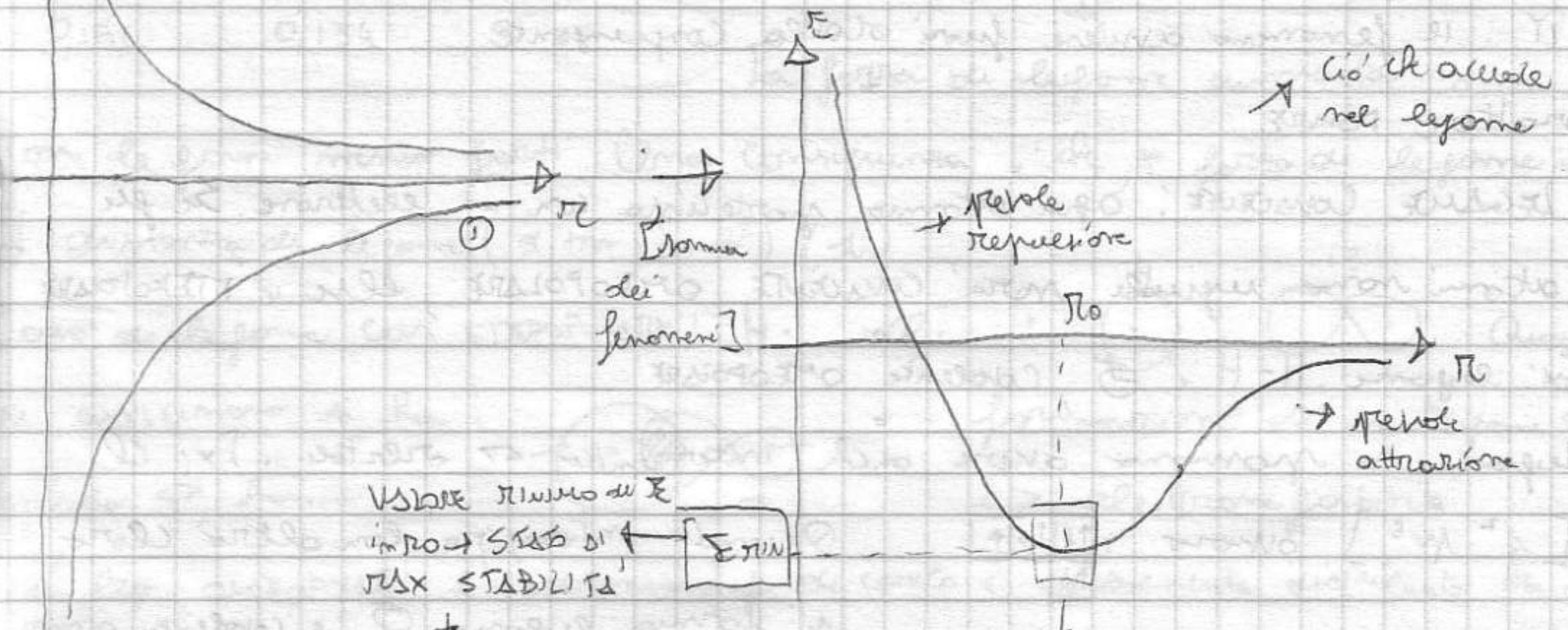
Interazioni di tipo elettrico.

La densità di carica è + in nucleo, negativa nell'elettr. Quando atomi si avvicinano ci sono forze ^①ATTRATTIVE

^② e REPULSIVE. Le ① derivano da interazioni ELET. + il ② dalla repulsione delle nubi negative (ma hanno a si carica l'atomo).

E ↑ (2)

Quando le coriche si avvicinano tendono ad attrarsi o/ta c'è repulsione anche tra i DUE NUCLEI (2) / → sistema è + INSTABILE



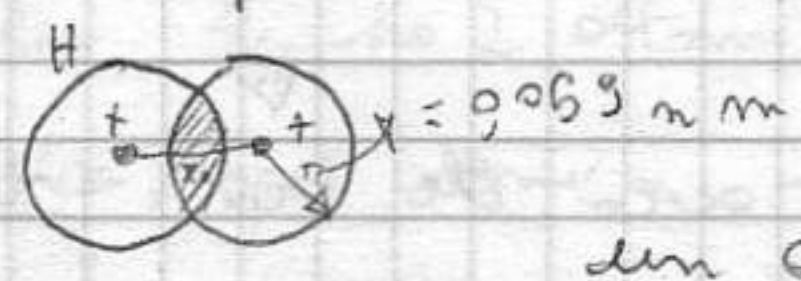
Gli atomi sono vincolati da questa ENERGIA DI LEGAME (α : H: -436 kJ/mol). Noi siamo in grado di avere una molecola stabile di H₂. L'E.

di legame è l'E. da fornire dall'esterno a SCINDERE il legame. La distanza di legame (r_0) per il H₂ è di 9,074 nm.

Tutte le reazioni chimiche sono "influenciabili". E' qualcosa di stabile ma non eterno. Un legame chimico ha senso e si crea in t. necessarios per essere studiata in laboratorio. Cio' che noi otteniamo in ex e' la molecola di H₂: H(H)H

Si può anche avere H(H)H e atomi in condizione di legame e l'E. da fornire dall'esterno a SCINDERE il legame.

Il valore elevato di E di LEGAME dovuta dalla natura costruttiva della corica - Quando H e H si avvicinano in r_0 , i due orbitali si sovrappongono



compensandosi, determinano un aumento di densita' di corica negativa in //, ⇒ fanno schermo ai due nuclei, permettendo + facilmente l'attrazione. (FORTE DI INTERCAMBIO) → sono le ragioni stabili dell'incremento di stabilita' (↑ corica - lungo la con, giungente dei due nuclei).

3 diversi tipi di legame.

- σ [sigma]: e' solidamente di covalente (fattore stabile ponte) si trova lungo la congiungente dei nuclei [ex H_2]

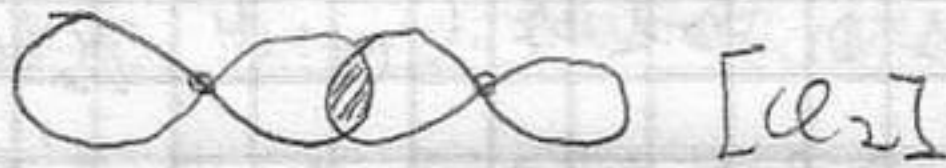
- π : il fenomeno avviene fuori dalla congiungente, carattere povero

→ LEGAME COVALENTE: ogni atomo partecipa con un elettrone. Se gli atomi sono uguali si tratta di COVALENTE OMOPOLOARE, else e' ETEROPOLARE

Ex: legame H-H e' σ , covalente OMOPOLOARE

Legami si possono avere anche intergenere σ e π orbitali. Ex: Cl

$[s^2 p^5]$ ovvero $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$. Quando interagisce con altro cloro si forma legame σ e covalente omop.



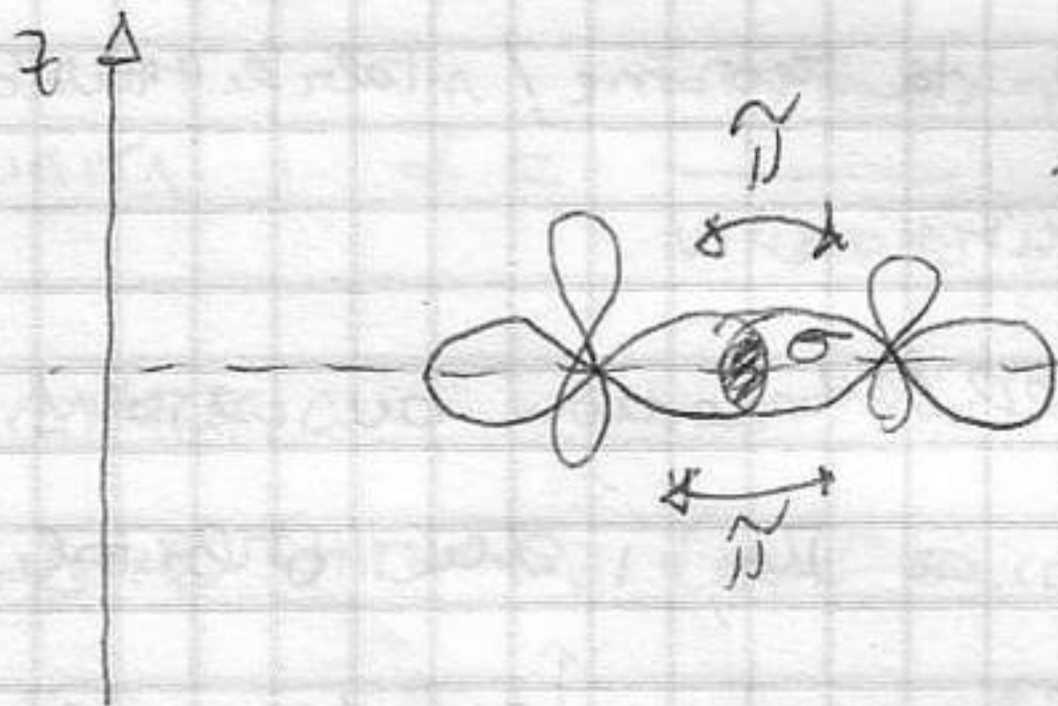
Ex: N $[s^2 p^3]$ cioè $\begin{array}{|c|c|c|} \hline p_x & p_y & p_z \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$. Interazione con altro N

Sovrapposizione orbitale di tipo σ :



(asse x = retta congiungente nuclei)

Ma N hanno ancora p_x e p_y che sono \perp tra di loro e per cui non possono + dare una sovrapposizione frontale.



(onde π sono in legame π)

ci sono una sovrapposizione laterale, ma non e' un legame di tipo π + al di fuori della retta x

Quando si unisce N_2 si crea da tra i due atomi 3 legami: $N \equiv N$ ma non equivalenti (1 σ , 2 π).

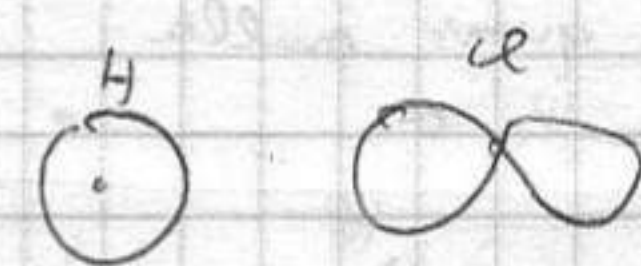

La sovrapposizione frontale porta ad una > energia di legame. (zona di ricopertura)

26 Ex: interazione atomi C.

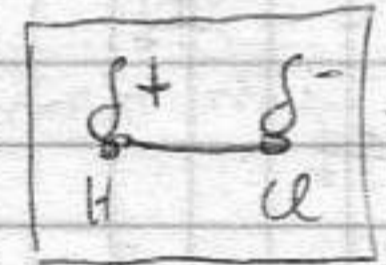
C - C	C = C	C ≡ C
1 σ	1σ + 1π	1σ + 2π
E: 368	612	837
0,156	0,136	0,120

L' E. x riscalda i legami e le 2 righe.
 Errore π + "debole" di σ, la E di =
 non varia il doppio di -

La forza di legame aumenta, ma con le forze meno forti. Una conseguenza è che ↑ forza di legame + ↓ distanza di legame (d. tra i nuclei) (sl)

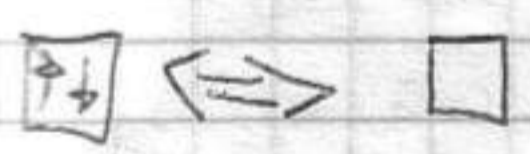

Caso di legame cov. **ETEROPOLARE**: H · · Cl · · → . Quando si avvicinano si ha:  formazione di un legame σ > elettronegatività.

Nei leg. **ETEROPOLARI** il sovrapporsi di carica è equamente distribuito tra i due atomi. Qui no' varia + vicino de' elemento + elettronegativo. In RX, errore Cl + elett. di H, ci varia di importanza a favore di Cl. ⇒ Δ oss.

Cariche:  + **DIPOLO ELETTRICO**. Maggiore è δ, maggiore è l'intensità del dipolo.

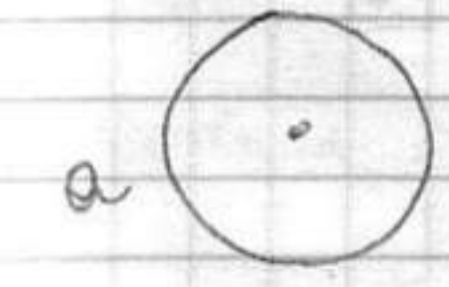
C'è determinata un fenomeno elettrico di attrazione (legame di carica opposta)

> **DEGRADAZIONE** DISTRIBUZIONE: formato da un **DISTRIBUZIONE** ed un **ACCETTARE** + attorno mette a disposizione orbitale con 2 elettroni, altre molte orbite vuote

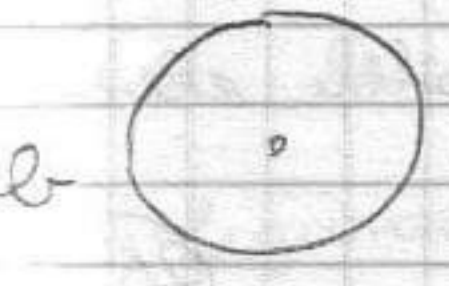
 ⇌ . Si forma un legame stabilizzante (meno appiccico mole motore della meccanica quantistica)

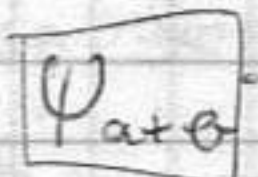
TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI: sviluppo delle th. orbitali atomici

Ex: H + H. [Ψ_{1s} mi da n=1, m, l=0; m_s=±1/2 + eq. Schr.] - componenti e intorno a nucleo. Se ho 2 atomi H anche Ψ_{1s} di B.



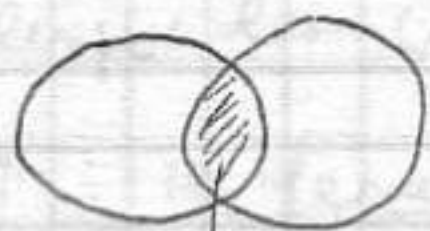
L'interazione fisica degli atomi è - sistematicamente - integrazione delle funzioni d'onda ⇒ **COMBINAZIONE LINEARE** degli orbitali atomici. Può essere di due tipi:



⇒ Ψ_a + Ψ_b =  → **ORBITALE MOLECOLARE** (si riferisce a sistema di più atomi)

$$\rightarrow \psi_a - \psi_b = \psi_{a-b}$$

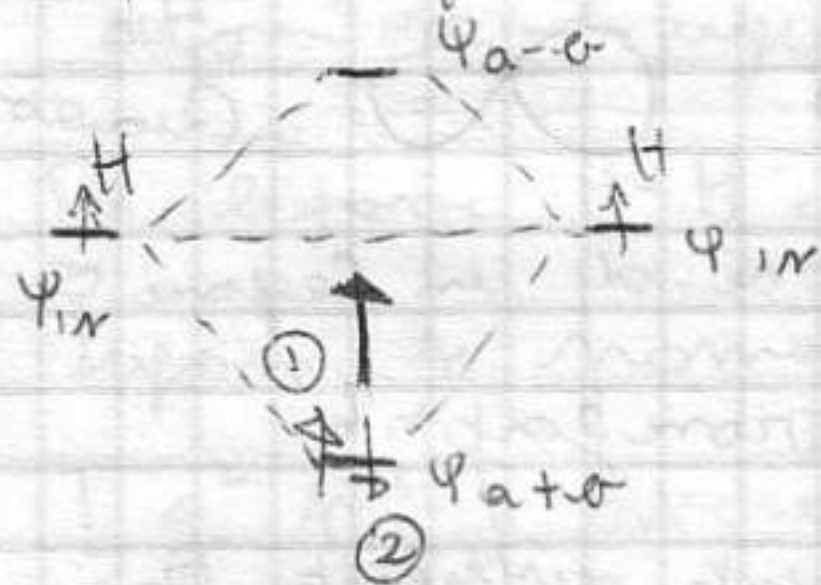
Non posso avere $> 0 <$ orbitali molecolari di quelli di partenza.



ψ_{a-b} + ψ_{a+b} non è imbracciato

non $\neq 0$

6 carica quasi nulla



Orbitale non è ellimato se



Orbitale diff. ha in quel punto una $\rho = 0 \Rightarrow$ atomi separati tra loro



Si ha una SUSA DI ENERGIA \rightarrow ΔU_{FATU} delle molecole

Il primo va in ①, il secondo con più spinto in ②

Si acquista un'energia di legame \uparrow [H_2 è stabile

grazie al guadagno di Energia]

Ex: He - $1s^2$ He - $2 \psi_{1s}$, qui non avo:

Completamente non c'è guadagno energetico

in H_2 (si stabilizza ma poi perde stabilità)



11/1/2005

Conosciuti, x una molecola, atomi e legami che la compongono, si vuole sapere la loro disposizione nello spazio [in quelle piccole, ex H_2 , non è una prob.],

Ex: H_2O H - O - H (forma esp. cov. eterop.) $\cdot \ddot{O} : - s^2 p^4$

Qual è la formula di struttura? 3 vie:



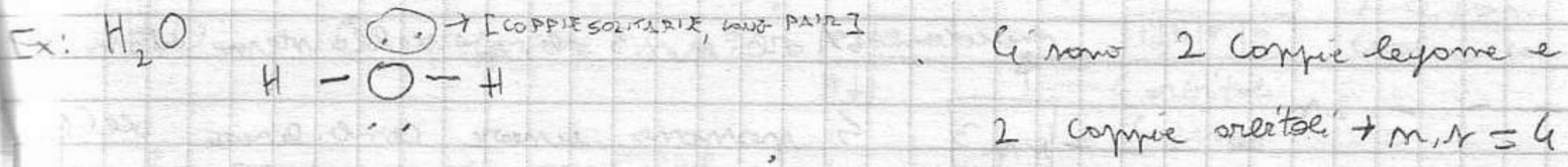
-TEORIA DEL VSEPR (VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION)


(Elettroni si distribuiscono nello spazio + lontano possibile)


porta allo studio di molecole con 5,6 atomi max. Considera molecole caratterizzate da 1 atomo centrale al quale sono legati altri elementi.


Si basa sul conteggio coppie elettr. che circondano atomo centrale.

Però l'atomo centrale, n contano le COPPIE di ELETTRONI di LEGAME e COPPIE di ELETTRONI in ORBITALI ATOMICI. La somma dei due contributi fornisce il NUMERO STERICO (n.s.) dell'atomo centrale.



Per $n, r = 2$ c'è disposizione a 180°  rimp. all'atomo centrale


Per $n, r = 3$ el. legame sono 120° rimp. 

Per $n, r = 4$ [costano di minimizzare le repulsioni]  \rightarrow atomo centrale
Le congiungenti dei vertici verso il centro. Amplo tra le direzioni è $\approx 109^\circ$

Parto da O al centro della piramide, gli H mi servono in 2 vertici. Segui oltre $2n$ quaternario le coppie long-pair

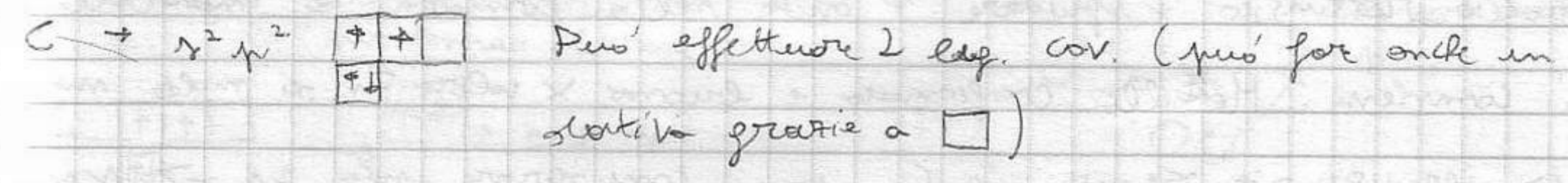


Aumentando n, r il sistema è + complicato.

(ex: $n, r = 5$  (bipiramide); $n, r = 6$ piramide a base quadrata)

MODELLO del LEGAME DI VALENZA. Considera gli orbitali atomici.

Un atomo, quando forma legame, cerca di mantenere l'orient. degli orbitali at. di partenza. Ma 3 problemi, ex Carbonio:



Il modello non sa spiegare CH_4 (è approccio VSEPR: $n, r = 4$ e quindi è un tetraedro) poiché con lo scimp di C , 4 legami esattamente uguali è impregabile. \rightarrow il modello si è evoluto.

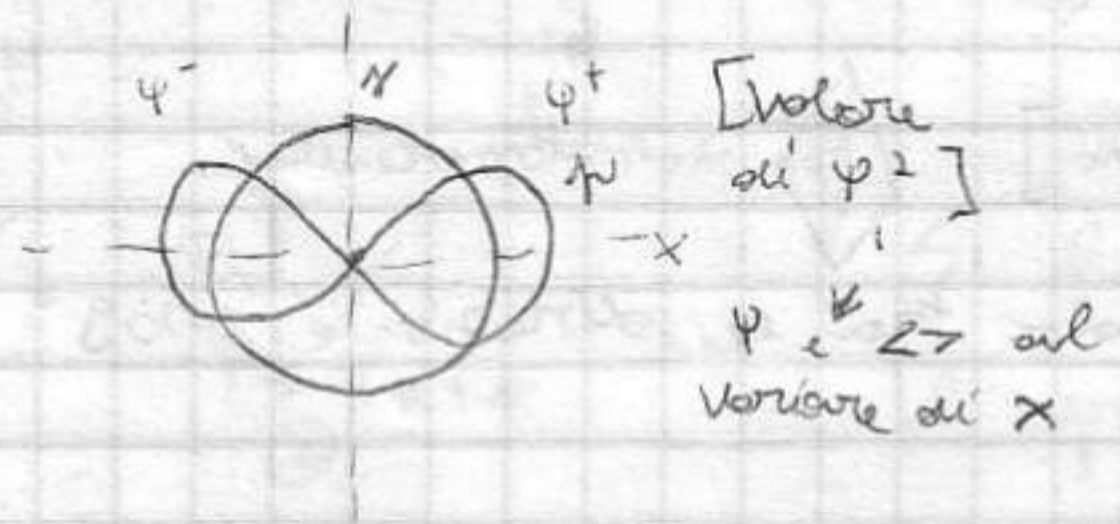
Si è ipotizzata l'IBRIDIZZAZIONE (formazione orbitale ibrida), procedimento matematico: x avere un n di legami tra i vertici dell'atomo centrale e con legami + forti, n costringe atomo centrale a modificare la configurazione elettronica. Rimiscolamento orbitali x avere orientale diversi, cioè da nascono da orb. diversi e con caratteristiche (energia,

forma e direzione) a $1/2$ stroica con superfici. Il m. e' lo stesso (m. orb. portenta s.m. orb. ibridi, sono risultati di Ψ). L'E degli ibridi e'

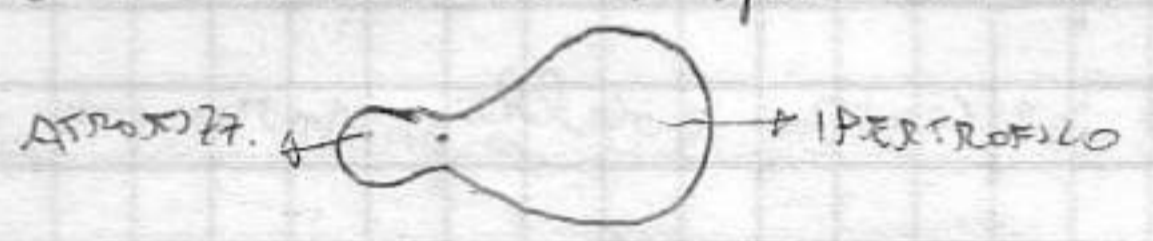


INTERESSA tra quelli di portenta, mescoliamo 1 orb. n e 3 orb. n dello stesso atomo. Si possono avere comb. lineari delle soluzioni di Ψ .

Forma degli orb. ibridi:



Con la comb. lineare dei 2 orbitali ho due stati Ψ_1 e Ψ_2 sono concordi, altri due ibridi. Orbitale ibrido non e' piu' simmetrico risp. al centro.



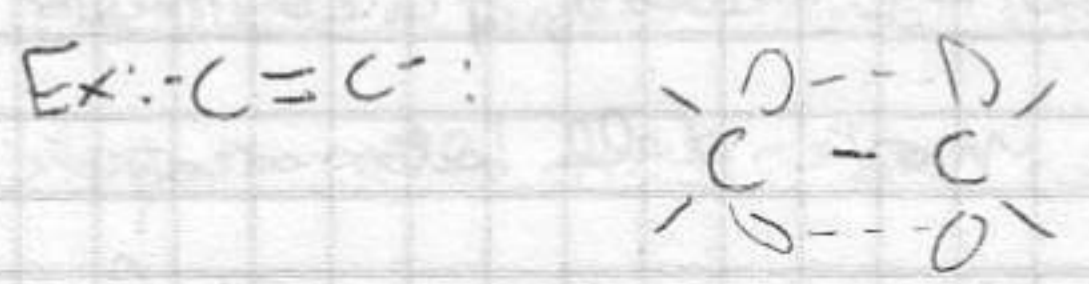
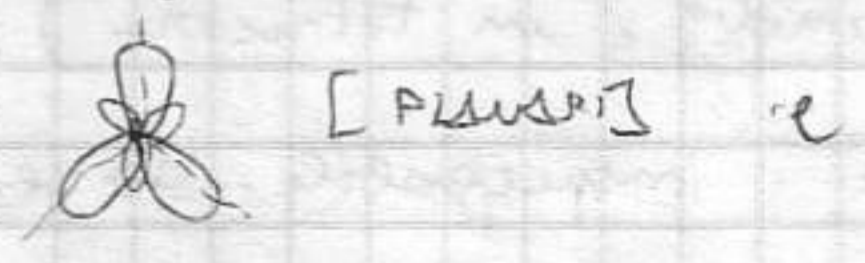
Orb. distribuite diversamente \Rightarrow in una parte e' quasi IMPOSSIBILE formare legami, in altra e' favorita. (> DIRECTIONALITA'). Orbitali ibridi "portano" legami con E. di legame maggiore.

Secondo la costruzione degli orbitali, sp^3 non e' $\neq \neq \neq \neq$ cioè con min. // Trasformando C da stato fond. a ibrido Energy. trasformato, possiamo formare 4 legami covalenti spazialmente meglio distribuiti.

APPROCCIO PERTURBATO x spettatore Ψ anche nella formazione di molecole piu' complesse. Modello conformato e buono x valori En. di molte mol.

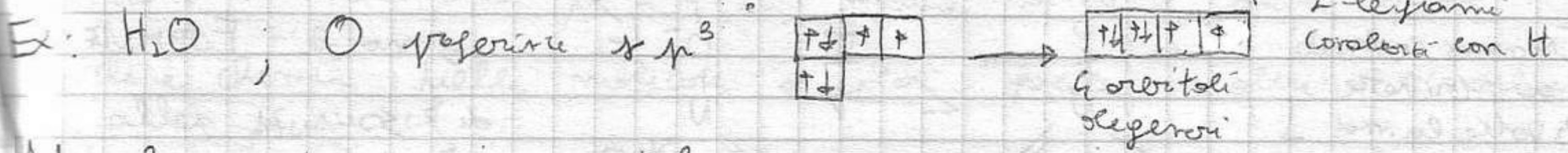
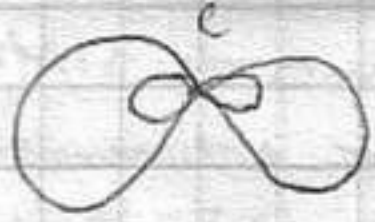
\Rightarrow ibridizzazione. Sempre del C, puo' comportare solo $2n \Rightarrow sp^2$

Si ottiene: $\neq \neq \neq sp^2$, 3 orb. ibridi con stessa forma ma posizionati lungo le 3 direzioni a 120° ripetitivamente. e' orbitale n rimanente \perp a questo.



\exists una 3' possibilita', cioè quando n e' ibridizzato con un solo n e si formano solo due sp

2 orbitali a 180° e uno susposto all'altro

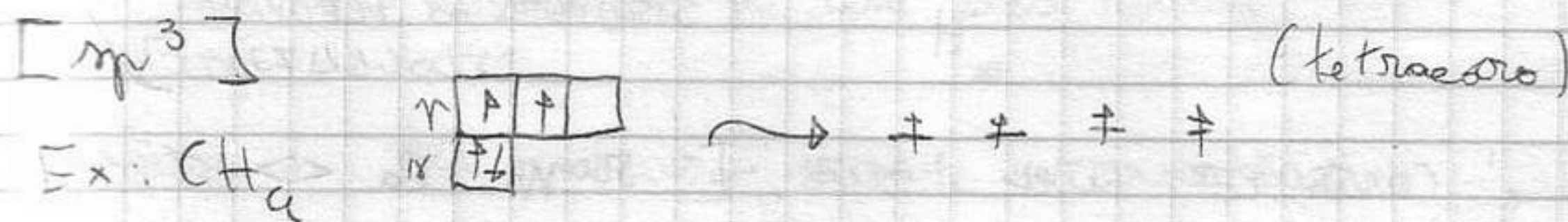
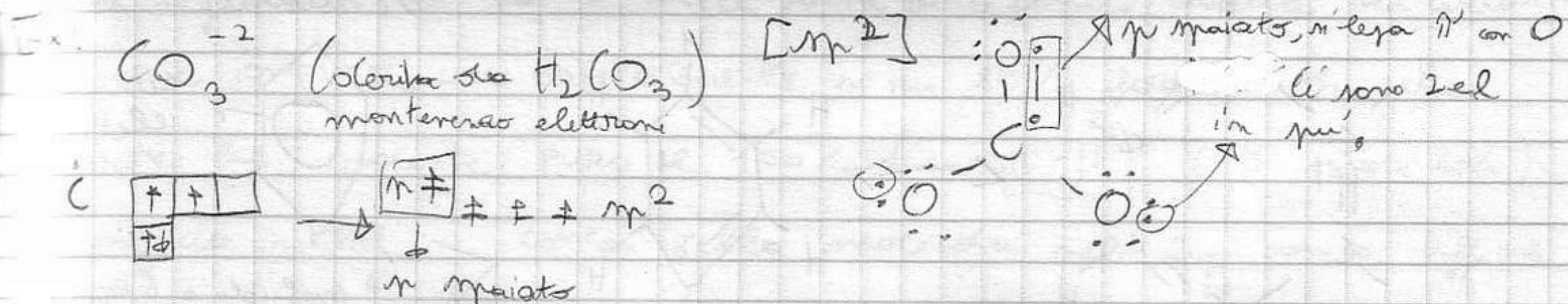
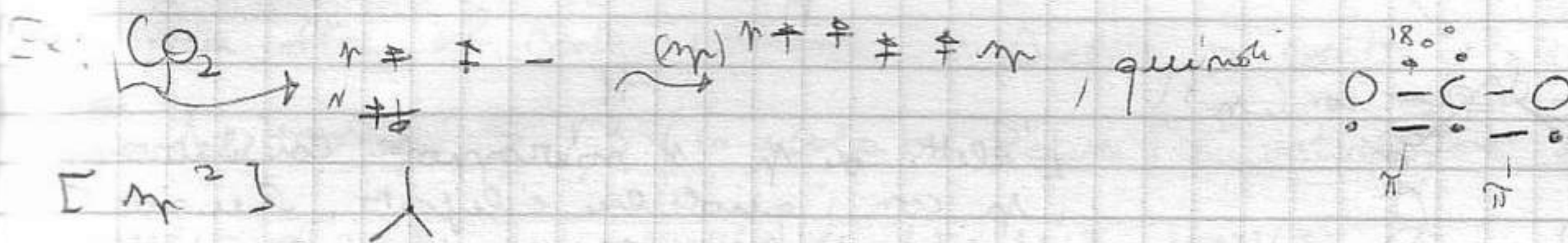
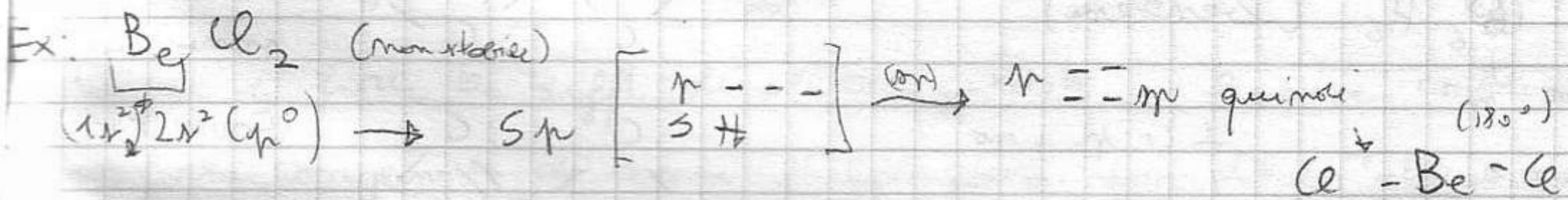


Non ho qualcosa di n. di legami, ma

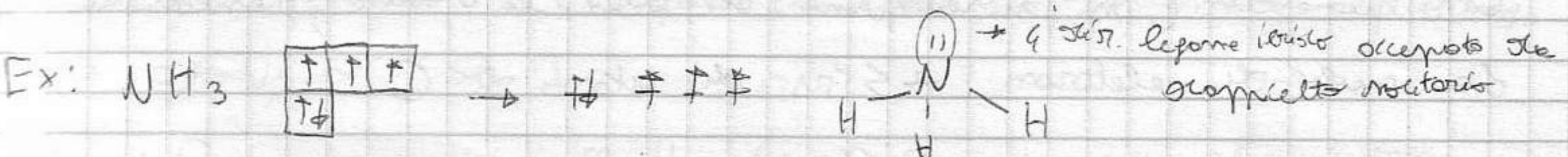


modifica forma orbitale e da > direzionalità, allontanando
 solitamente di carboni, con legami + forti!

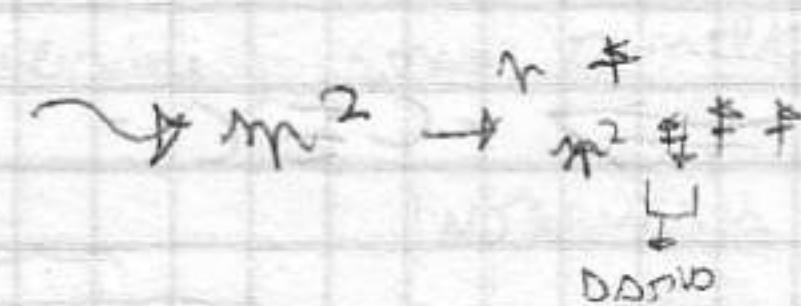
2/1/2005 [mp]



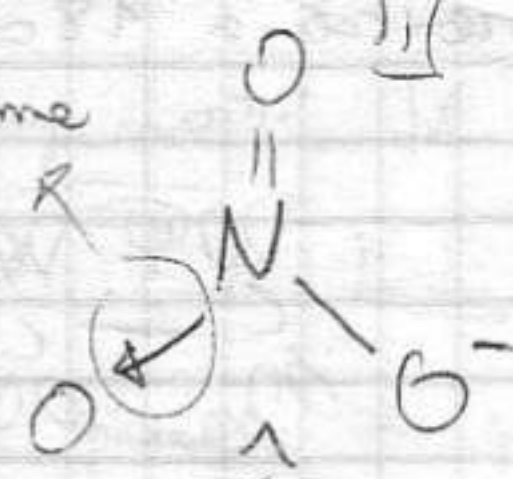
Ex: H_2O anche è tetraedro (ma 2 sist. rimanenti sono occupati da orb. sol.)



Ex: NO_3^- (derivata da HNO_3)

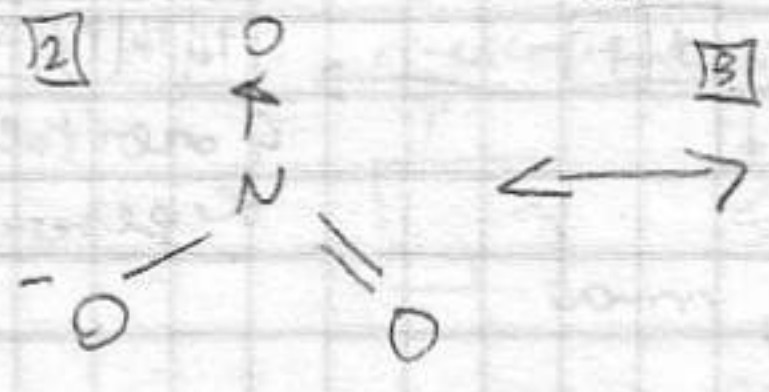


legame dativo \rightarrow



Dal punto di vista Energetico esimerzionale i 3 legami sono identici

[Ioni costruiti a rovescio 3 volte la mol.]

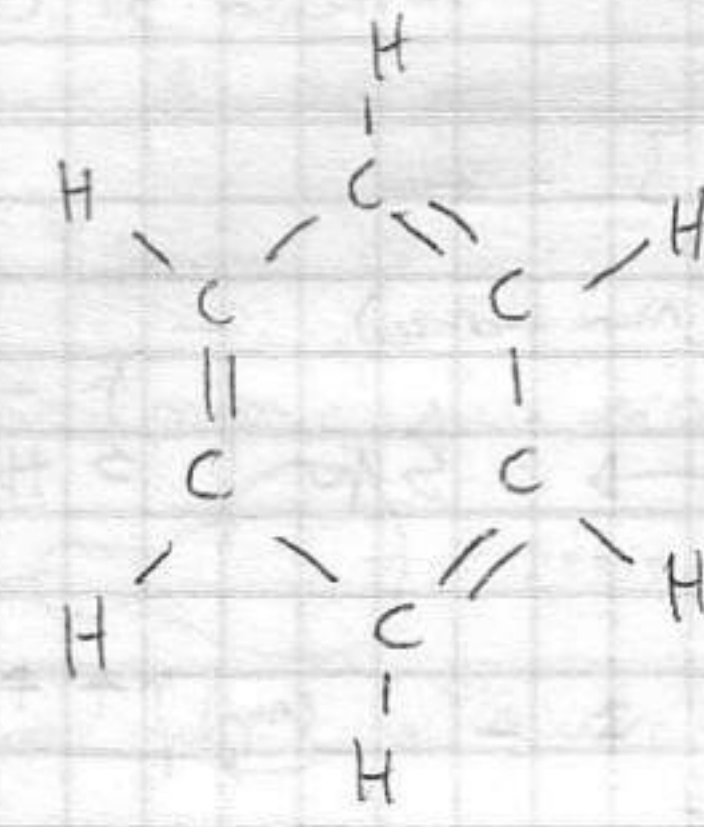


Sono le FORMULE di RISONANZA della molecola

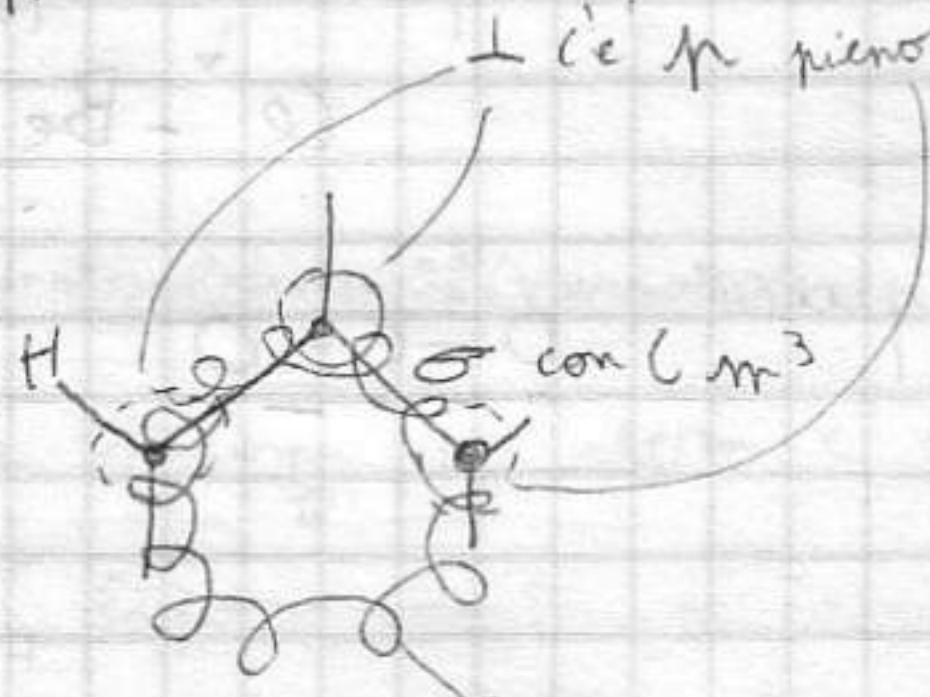
Atomi non vicini spazialmente / atomi elementi / stesso rapporto / DIVERSI

par. elettroni di legame

EX: C_6H_6 (benzene)
lor. sp^2

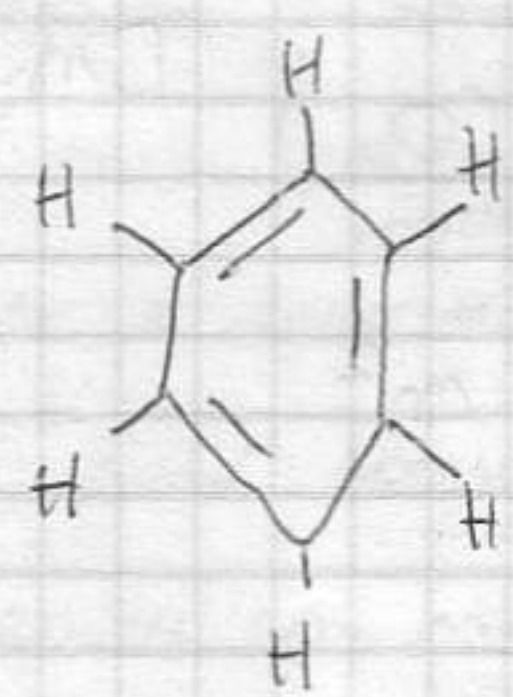
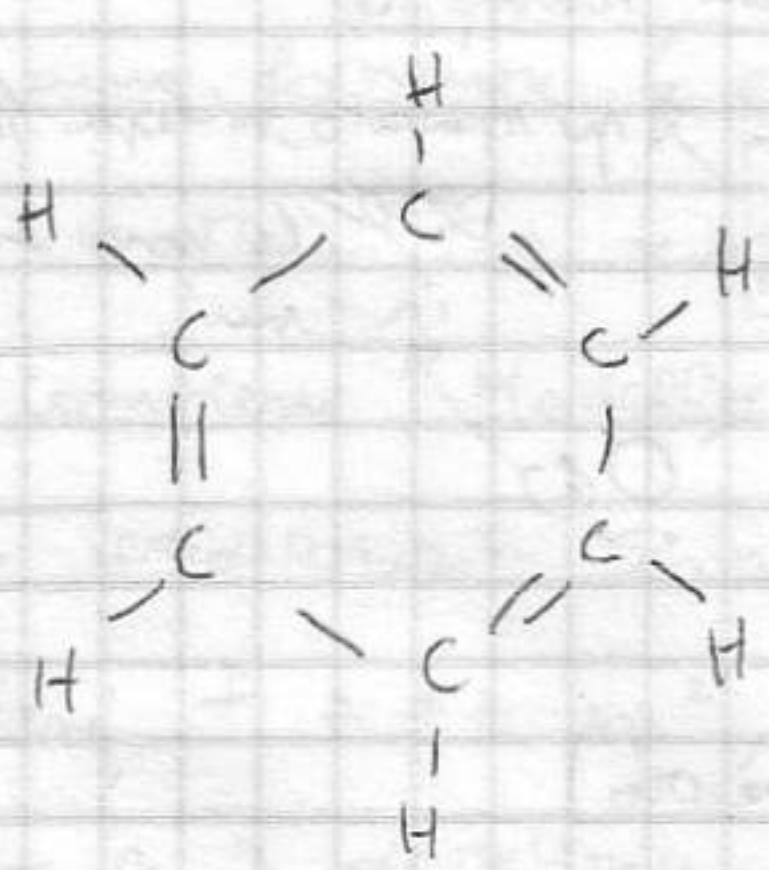


I legami sono tutti EQUIVALENTI



L'elett. di π si sovrappongono con entrambi i π con i quali lui è legato. Dei nodi TUTTI i π sono legati tra loro (non ioni)

Formano un "orbitale elettronico" di coriche - distribuite su 6 C la molecola. Rappresenta con + formule



Si usa



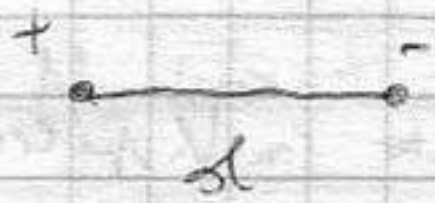
circ. elett.

[STRUTTURA di ELETTRONI DELOCALIZZATI] molecola a 6 legami

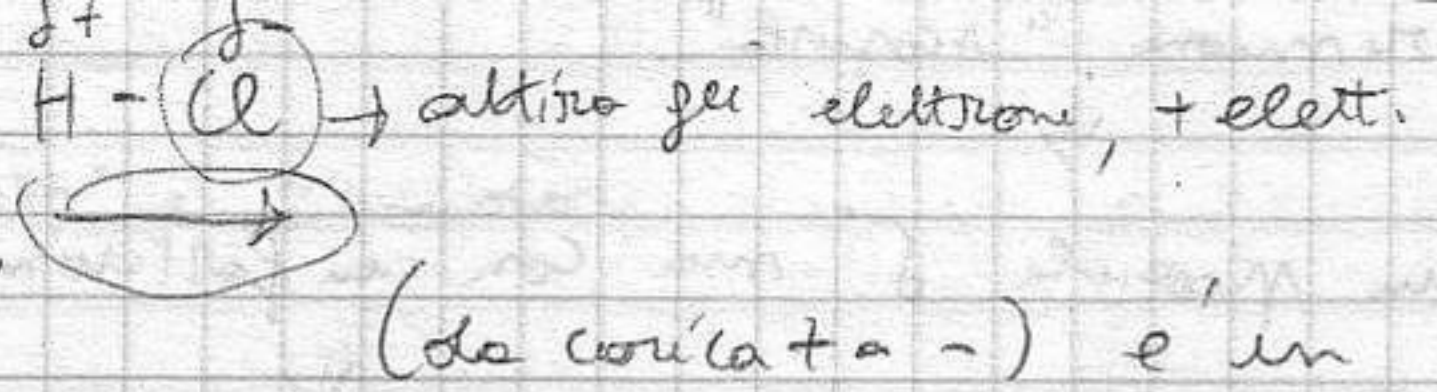
Molecola di C_6H_6 e' CONTEMPOR. tutte e due. E' stamp. la \leftrightarrow dist. elettroni della stessa molecola

Un piano di C (sp^2) su un piano all'inf e' la ORBITA, tenuta insieme da nube di elettroni + SISTEMI di atomi di C

H

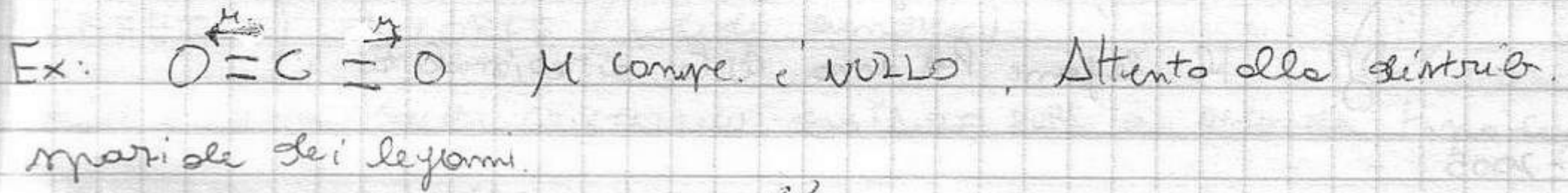
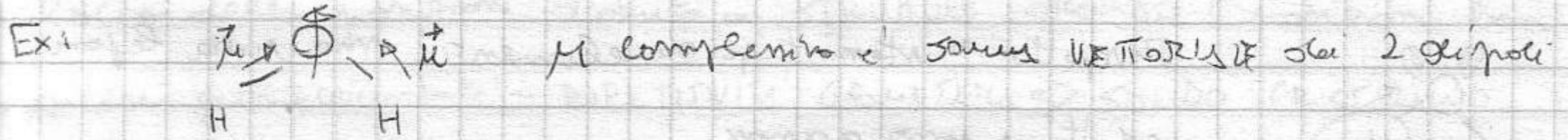


Ex: HCl
 il momento
 DI DIPOLO



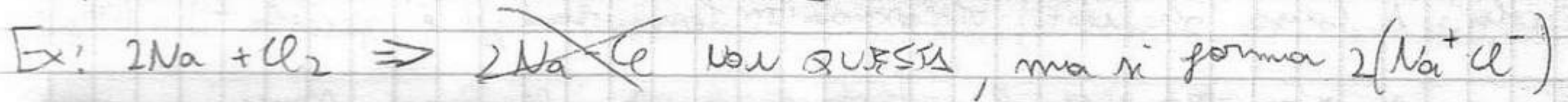
Vettore di intensità $\mu = q \cdot r$ ^{il gli legame} utile x. Corrente corrente.

fisiche e chimiche. Nelle molecole dipolari e' facile, in altre e' + complemt.



Quando e' forte la diff. di elettronegativita' in legame covalente, la forza competitiva di legame e' comporta anche da un'attrazione elettrica oltre al contr. covalente. Δ elett. \rightarrow contr. elettrico.

- Se Δ elettroneg. $\geq 1,3$ (in scala di Pauli) e' interazione elettrica e' preponderante e si parla di LEGAME IONICO



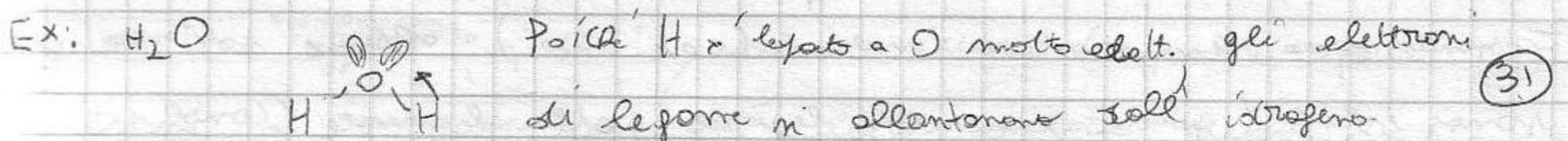
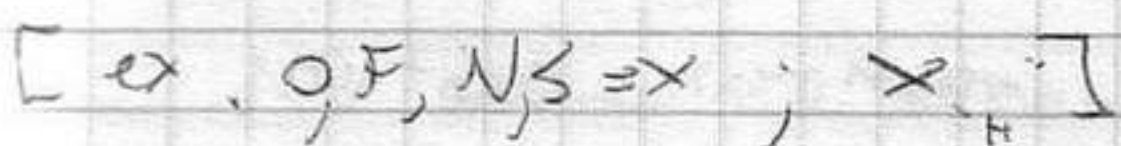
Cioe' il nostro prende come il suo catione. [75% forza]

= un legame in cui la $>$ delle forze di legame e' dovuta all'attrazione dei due ioni (ma non completamente ex. su 85% forza). Si puo' ottenere leg. covalente PURO al 100% (ex: $H-H$), (C-H. puole cov.)

= difficile individ. i "contorni" della molecola nel leg. ionico. Difficile contr. il PESO MOLECOLARE, si usa una PESO FORMULA.

INTERAZIONI TRA MOLECOLE - LEGAMI INTERMOLECOLARI

L'int. + importante e' il LEGAME a IDROGENO. + Inter. intermolecolare che si forma quando H e' legato con elemento fortemente elettroneg.



H rimane "scoperto".

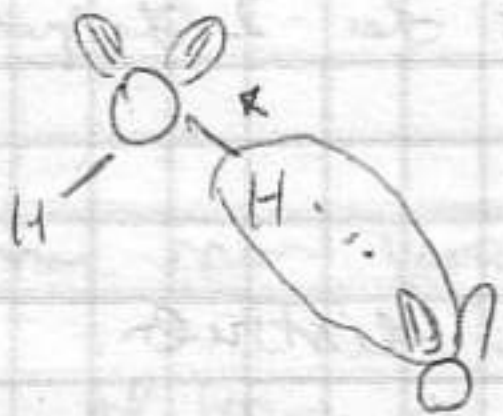


È un particella δ^+ ma con un fortissimo (E) campo elettrico, spinti concentrato in V piccolo.



Un doppietto solitario di O (addegnamento con due -) si lega ad H

[forte e 1/10 leg. covalenti] → fa in che H_2O è liquida a t° .



Impetto a uteri tipi di elementi, ma non legare ad H, e sono gasosi.

Il legame ha una certa direzionalità

13-1-2005

INTERAZIONI di VAN DER WAALS - intermolecolari deboli tra molecole

con un certo μ . $(+)$ $(-)$ [massima μ - massima la forza e l'elettroneg, minore simmetria molecole] In molecole di

atomi =, ex $N \equiv N$, $\mu = 0$: [sistema simmetrico, ma molecole interagiscono

con forze + deboli, le FORZE DI LONDON, dovute ai μ istantanei nelle molecole. A causa gli urti, deformazioni temporanee, l'è piccole Δf tra le parti - interazione tra dipoli istantanei. → influenza n_{sp} .

STADI DI AGGREGAZIONE: ① SOLIDO; ② LIQUIDO; ③ GASSOSO. Stessa sostanza può avere \leftrightarrow stati, variano ex TEMPERATURA (minima calore, energia ceduta/acquistata). Ex. H_2O .

① particelle sono VINCOLATE strettamente - in H_2O legame ad H le vincola. Sol.

② formando E si rompono a rompere i legami, quindi l'è una certa mobilità. I vincoli che mantengono aggregazione, ma non strett. da dare forma. Sol.

③ con molta E si rompono tutti i legami - particelle svincolate e cercano di occupare tutto lo spazio - movimento caotico

Finendo una temperatura ambiente (ex. $t = 20^{\circ}$), alcune sostanze sono solide (poca E x rompere legami), altre liquide (conal. (32)

intermedia), oltre gas.

Ex: N_2 , a tamb è gas, ma a -180° è liquido
A

① SOLIDO: i componenti della materia [molecole, ioni, atomi] sono vincolati e non si muovono reciprocamente l'uno risp. de' altro.

Blocco delle posizioni dato a STRUTTURE ORDINATE (posizioni ben precise geometricamente - RIPETITIVITA' GEOMETRICA \Rightarrow SOLIDO CRISTALLINO PERFETTO), AMORFE (solido amorfo).

Classificazione SOLIDI CRISTALLINI SOSTANZE PURE a seconda tipo legame:

- 1 SOLIDI METALLICI: (legame metallico)
- 2 // IONICI: (legami tra "ioni")
- 3 // COVALENTI: (interazione tra atomi sono legami covalenti forti)
- 4 // MOLE COLARI: (costituenti sono molecole tenute tra legami deboli)

1: el. metallici hanno/hanno e ionizzazione (poca E x perdere elett.),
/ scarsa affinita' per l'elettrone - scarsa tendenza ad acq. elettroni.

Scarsa tendenza a formare molecole biatomiche dello stesso elemento.

Elementi nei legami sono in comune con molte molecole - tendono a cedere elettrone di valenza \Rightarrow formazione nuvole elettroniche. Ex:

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$; si forma struttura di cationi tenuti da nuvole di elettroni delocalizzati su tutti gli ioni e non dai dipoli elettronici - grande orbitale de legame per atomi dei metalli \rightarrow metallo e' elettrico.

NEUTRO, ma atomi condividono loro elettroni. Accade stessa cosa nel BENZENE $\rightarrow C_6H_6$, dove C cond. elettroni.

Caratteristiche: ottima conducibilita' elettrica (particelle positive sono ferme, ma elettroni - non piu' vincolati alla presenza di un atomo - con un ΔV stanno via alla conduzione); buona LUCENTEZZA (luce, con nuvole elettr., c'e' effetto "specchio"); sono RESILIBILI (spartono spinte $\textcircled{33}$ di atomi, ma si riassorbono legati da questo collante "diffuso" \rightarrow

Caratteristiche: t_f ELEVATISSIME (fondere un solido cor. vuol dire numero
leggero cor. - $t > 2300^\circ C$, usati come contenitori di materiale molto caldo)/

Un raro conduttore di elettricità TRanne la grafite (di solito tutti
elettroni formano legami / in grafite c'è nube di elettroni)

interazioni deboli (eg. $H_2O > H_2O > H_2O > H_2O$). In base alla
forza $\propto t_f \propto$. Ex: H_2O ($t_f = 0^\circ$).

GASSOSO: componenti non interagiscono / particelle hanno moto
casuale e caotico.

Caratteristiche: occupano in maniera uniforme il recipiente che lo contiene.

Parametri fisici che dett. caratteristiche gas:

1. **PRESSIONE**: f del gas / superficie recipiente = \bar{F} esatta sulle particelle
nell'urto con le pareti $[P = \frac{F}{S}]$; si misura in $Pa = \frac{1N}{1m^2}$. Si dice
anche $atm = 1,013 \cdot 10^5 Pa$ e $1 torr = 1 mm Hg = \frac{1}{760} atm$ oppure il
 $bar = 1 \cdot 10^5 Pa$

2. **VOLUME**: $V_{ol} \text{ gas} = V_{ol} \text{ recipiente che lo contiene}$. Si misura in
 $m^3 [dm^3, cm^3]$, $1 l \equiv 1 dm^3 [1 ml \equiv 1 cm^3]$

3. **TEMPERATURE**: misura dello scambio di calore - della trasmissione di TE.

Si misura in Celsius $[0^\circ = t_f; 100^\circ = t_c]$, Fahrenheit, Kelvin $[0K = 0$
assoluto - t alla quale scompare t nel raffreddamento]; incremento della
scala K è = a quella centigrada $\Rightarrow 0^\circ C = 273,15 K; 100^\circ C = 373,15 K$

14-1-2005 (segue)

Si usa modello del GAS PERFETTO (per ideale) ha i seguenti requisiti:

- 1] le particelle sono PUNTIFORMI (dim. e trascurabile risp. al V)
- 2] Particelle sono in moto tramite leggi del caos
- 3] \forall urto elastico $[$ urto con rila E - non c'è dissipazione
di q_m - solo in urti perf. elastici; ex: palle su biliardo]
- 4] \exists forza attrattiva o repulsiva tra le particelle

Il comportamento reale dei gas è molto simile a quello del gas perfetto (solo a certe T varia il comportamento in maniera notevole)

Per i gas ideali \exists legge che coinvolge P, V, T :

$$P V = n R T$$

Pressione [atm] \leftarrow P \leftarrow V = n R T \leftarrow T
 Volume [L] \leftarrow n = numero di moli di gas
 Temperatura [K] \leftarrow T
 Cost. universale del gas perfetto $[0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}]$

Comportamento gas perfetto e IWSIA. del tipo di gas, di particelle, ma solo del n. moli. Condizioni particolari!

• 1 mole $\rightarrow P V = n R T \rightarrow \bar{V} = V_m =$ Volume molare, quando $n=1$ riferisce ad 1 mole di sp. chimica

• $P = 1 \text{ atm}$, $T = 273 + 25 = 298,15 \text{ K}$ (25°C) \rightarrow CONDIZIONI STANDARD

• Se siamo in cond. standard, allora \bar{V} (Volume di 1 mole specie chimica gas perfetto) = $\frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,0821 \cdot 298}{1} = 24,47 \text{ L}$

• $P V = \left(\frac{g}{PF}\right)^{m} R T$ Conoscendo m e V a certe condizioni determino PF

• d (densità assoluta sostanza) = $\frac{m}{V} = \frac{P \cdot PF}{R \cdot T}$. Di solito si misura la d relativa: $d_x = \frac{P \cdot PF_x}{R \cdot T}$, misurando la d su una sostanza nota (ex: H) alle stesse condizioni di T e P ($d_{H_2} = \frac{P \cdot PF_{H_2}}{R \cdot T}$)

allora $d_x = \frac{d_{assoluta}}{d_{sostanza nota}} = \frac{P \cdot PF_x}{R \cdot T} \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot PF} = \frac{PF_x}{PF} \rightarrow$ rapporto dei pesi molecolari

Ex, per 100 g, ad una certa P e T occupano una $V / P V = n R T$. Poi le

particelle non hanno "identità" [il loro tipo non cambia la legge, possono essere qualsiasi cosa], quindi le 100 g. possono essere formate da \leftrightarrow specie chimiche. Ex: $5 H_2 + 5 N_2$ messi in un recipiente

di $V = 10 \text{ L}$, la P esercitata dalla miscela all'interno del recipiente è data da $P = \frac{n(T) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{10 \cdot 0,0821 \cdot 298,15}{10} = 24,47 \text{ atm}$. Poi anche

10 moli $H_2 + 10$ moli N_2 avuti tutti insieme simultaneamente \lll Non dipende

dal tipo di molecola \ggg ma solo dal n. totale.

DALTON nel 1800 (c) afferma che in una miscela ogni componente della miscela esercita una sua **PRESSIONE PARTIALE** pari alla pressione che il gas avrebbe se da solo occupasse tutto il recipiente.

Ex: $P(\text{H}_2) = \frac{5 \cdot 0,0821 \cdot 298}{10}$; e una pressione dovuta solo all' H_2 . Quindi

$P(\text{N}_2); P_i \dots$

$$P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

↓
Vol. recipiente

$\sum_{i=1}^n P_i = P_T$ → Pressione totale miscela è data dalla somma dei contributi di P. di ogni elemento miscela

$\frac{P_i}{P_T} = \text{incidenza nella } P_T \text{ della } P \text{ del componente } i\text{-esimo} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{n_T \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{n_T}$

↓
FRUZIONE MOLECOLARE

$P_T = n_T \frac{RT}{V} = \frac{q_T}{PF} \frac{RT}{V}$ → PESO MOLECOLARE MEDIO MISCELA = $P_T \cdot X_1 + P_T \cdot X_2 + \dots = \sum_{i=1}^n P_T \cdot X_i$

H

Ex: $T = 20^\circ \text{C} / P = 760 \text{ torr}$. Un gas occupa $V = 100 \text{ cm}^3$ e pesa $70,60 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Calcolare il PF.

Contenuto da $P \cdot V = \frac{q}{PF} RT$ → (attento alle UNITA' di MISURA!!!) Quindi

$760 \text{ torr} = 1 \text{ atm} / 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1 \text{ l} \cdot 10^{-3} \Rightarrow 100 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ l} = 0,1 \text{ l} / 20^\circ \text{C} = 293,15 \text{ K}$

$\Rightarrow PF = \frac{q \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \boxed{17}$

Una specie chimica ha la seguente % in peso: (12) C = 54,50%; (1) H = 3,14%; (16) O = 36,36%. Sapendo che 4,5 g alla $P = 760 \text{ torr}$ e $T = 100^\circ \text{C}$ in $V = 1820 \text{ cm}^3$, trovare la formula molecolare.

$n(\text{C}) = \frac{54,5}{12} = 4,54 \text{ mol}; n(\text{H}) = \frac{3,14}{1} = 3,14 \text{ mol}; n(\text{O}) = \frac{36,36}{16} = 2,27 \text{ mol}$

⇒ formula minima $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$. PF min = 44.

$PF = \frac{q \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{4,5 \cdot 0,0821 \cdot 373,15}{\frac{760}{760} \cdot 1,82} = 88$

→ Rapporto tra $\frac{88}{44} = 2 \Rightarrow \boxed{\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2}$ (37)

(ex minima x completa) - analisi ind: miscela solida. 10g di CaCO_3 (PF=100) e $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ (PF=234), sciolto a 1000. c'è trasformazione in CaO e Al_2O_3 + CO_2 → miscelata a $P=1\text{atm} / T=25^\circ / V=2,723\text{L}$
 Calcolare la % in peso della miscela iniziale.



$$x = n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2) \text{ 1}^\circ \pi. ; \quad y = n(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3) = 3 n(\text{CO}_2) \text{ 2}^\circ \pi.$$

$$x \cdot 100 + y \cdot 234 = 10 \quad ; \quad n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{0,00821} \cdot \frac{2,723}{298,15} = 0,11 \text{ mole totali}$$

$$\begin{cases} x + 3y = 0,11 & \rightarrow \text{somma di moli delle reazioni di } \text{CO}_2. \text{ Importante} \\ x \cdot 100 + y \cdot 234 = 10 & \text{SEPARARE le reazioni, TU) unire (ex} \\ & \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow 4\text{CO}_2 + \dots \end{cases} \text{ Le}$$

Reazioni sono indep.

17-1-2005

LIQUIDI: le molecole hanno una certa interazione / molecole sono ancora legate tra loro, ma non sono fime. - Stato difficilmente rappresentabile. Proprietà "macroscopiche" studiabili tramite la TERMODINAMICA: parte di scienza che studia il comportamento di un grande n. di particelle [sistemi macroscopici]. - è in grado di det. le E messe in gioco durante le trasformazioni. Ex: caso di ghiaccio [10g], peso colosso e l'E x traf. ghiaccio in acqua. For. mira anche le previsioni sulla "prevedibilità" di un processo, la sua "spontaneità" in certe condizioni fisiche. Ex: caso ghiaccio sul tavolo, "spontaneamente" diventa liquido a causa di certe cond., ma il contrario non avviene (problema non spontaneo, deve intervenire dall'esterno)

LIMITI: Termodinamica non va entrare nel particolare, non va stabilire i meccanismi intermolecolari; non è in grado di affrontare (38) il problema dei TEMPI.

[nessuna info sulla [INERTIA] il fulore TERMODINAMICA e' il SISTEMA TERMODINAMICO (particelle materia studiate) cio' che lo circonda e' l'AMBIENTE. $SISTEMA + AMBIENTE = UNIVERSO$. SINT. e sono possono essere

3 situazioni: ① ISOLO ; ② CHIUSO ; ③ APERTO

①: Sistema non e' in grado di scambiare E ed materia con l'ambiente [ex: termos chiuso]

②: Sistema puo' scambiare solo energia [ex: ghiaccio dentro a bottiglia, scambia calore e si trasforma] (accade pure energia vincolato dal "contenitore")

③: Sistema puo' scambiare sia energia che materia con l'ambiente.

Le variabili che descrivono uno sistema fisico [VAR. STATO] sono:

1. INTENSIVE: non dipendono dalla quantità di materia [ex: Temp.]
 Corollaria: variabili non sono ADDITIVE. (ex: 2 bottiglie di H₂O mescolate - aventi stessa T - non cambiano T miscela)

1. ESTENSIVE: dipendono dalle dimensioni particelle materia con.
 [ex: Volume = 100 l(H₂O) + 100 l(H₂O) = 200 l(H₂O)]

Trasformazione che misura il sistema e' un PROCESSO TERMODINAMICO (2 tipi):

1. processi REVERSIBILI: EX: $A \xrightarrow{\text{STATO IN.}} B$
 A evolve verso stato finale (B) con altri valori.
 (partenza) (P_A, T_A, V_A) \rightarrow (P_B, T_B, V_B) (arrivo) - STATO FIN.

Processo dove sistema passa da A a B tramite serie ∞ e successiva di stati di EQUILIBRIO (stati def. tramite valori univoci delle var. di stato) \rightarrow correlazione univoca tra stati \leftrightarrow Variabili di stato.

1. tray. IRREVERSIBILE: lungo il percorso tra A e B \exists almeno 1 punto / A equilibrio del sistema - non c'e' in quel punto correlazione univoca tra stati - Variabili di stato.

[discrepanza nella trasformazione]


Def: $f(x)$ STATO: indicazione della condizione del sistema, legate al particolare STATO (Condizione termodinamica, es. come: Variabili di stato - P, V, T) del sist: Tipi:

① ENERGIA INTERNA $[U]$ - contenuto energetico complessivo del sistema per un certo stato. Energia associata a legami, interazioni, contenute nella porzione di materia. - Complemento' suo contenuto energetico. MA poiché termodinamica non sta studiando l' ∞ piccolo, non si è in grado di calcolare il contenuto energetico, il $|E_{interna}|$, non si calcola comp. singola particella. Però si può calcolare la

VARIATIONE DI ENERGIA INTERNA di un sistema che passa da A a B.

$\Delta U_{A+B} = U_B - U_A$ → in $| |$ non lo raddoppiamo, ma rapp. quanto cambia. Come (calcolare Δ) avere ΔU : Variazione associata a SCAMBI DI CALORE (es. calore Q_A o calore Q_B) o tramite LAVORO (cambio di E nel sistema o del sistema).

• LAVORO può essere:

1. MECCANICO (es. gas dentro al pistone e viene compresso) legato ad azione meccanica. È di tipo $P \Delta V$ 

2. ELETTRICO; Var. su E tramite tras. elettrica. (non studiamo)

Nel caso del L. meccanico, quando operiamo compressione o espansione si ha che $dL = F \cdot dx$ [FORZA · SPOSTAMENTO; nella stessa direzione, lungo una pistone - verso di \uparrow o \downarrow dell'espansione o compressione]

[Sport. sono + se è ESPANSIONE, - se COMPRESSIONE]

$\text{sgn}(L) \propto \text{sgn}(dx)$

✓ sistema coinvolto nel lavoro, $L > 0$ se

ambiente agisce sul sistema ($L < 0$ quando il contrario).

la F è data dalla pressione del gas nel sistema $[P = \frac{F}{A}] \rightarrow e$ (3)

la superficie sulla quale il gas agisce \Rightarrow

$F = P \cdot A$ e quindi $dL = F \cdot dx = P \cdot (A \cdot dx)$ * volume ∞ esimo che si forma con lo spostamento dx del cilindro ∞ esimo $= P \cdot dV$

(Lavoro meccanico è di tipo $P \cdot dV$ perché è associato alla P per una certa dV)

Si può invertire la convenzione del verso del lavoro \rightarrow si prende come riferimento non è l'osservatore ma il sistema termodinamico

• CALORE: la q di calore $[Q = C \Delta T]$ su un sistema che varia ΔT è ottenibile tramite var di energia (sottosforma appunto di calore)

$Q = C (T_2 - T_1)$

CAPACITÀ: grandezza - TERMO (dipende dal tipo di sostanza)
 TERMICA che si dissipa - QUANTITÀ di materia conv.

Calore scambiato durante trans. \leftarrow $Q = C \cdot m \cdot \Delta T$ \rightarrow A portata di $C, > m, < \Delta T$ utile e di Q

Si misura CALORE in CALORIE SPECIFICO: il C di $H_2O = 1 \frac{cal}{g \cdot ^\circ C}$

1 caloria è la Q necessaria x far aumentare l' H_2O in 1g x $\Delta T = 1^\circ C$ (pura)

(Poiché comportamento non è lineare, ci si riferisce ad H_2O liquida per un $\Delta T = 15^\circ C - 14,5^\circ C$)

Ci si accorse che Q e L erano stessa energia. Joule disse che calore e lavoro erano aspetti \leftrightarrow della stessa energia \Rightarrow Conversione cal/J :

$1 cal = 4,186 \text{ Joule}$ \rightarrow minima lavoro

VARIATIONE di E. INTERNA di un SISTEMA TERMODIN. \leftarrow $\Delta U = Q - L$

[1° PRINCIPIO (tenet inconfutabile) della TERMODINAMICA] - E. non può essere creata, né distrutta, ma solo TRASFORMATA. C'è

conservazione di E. Se fornisco Q al sistema, esso è uguale alla

variazione più il lavoro, E. immaginata tramite E. cinetica (41)

motori (particelle $\rightarrow A \rightarrow$)

Per convenzione $Q > 0$ se Q viene fornito al sistema

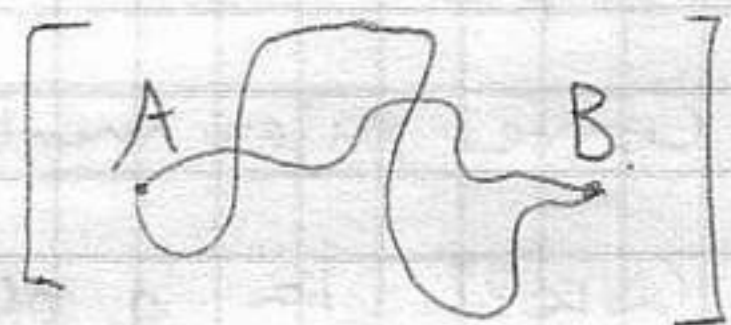
$Q < 0$ se Q è ceduto dal sistema all'ambiente

Una trasformazione dove $Q > 0$ è detta ENDOTERMICA, se $Q < 0$ si dice ESOTERMICA (es: COMBUSTIONE del $(H_2 \rightarrow E_{chimica} + E_{termica})$)

ΔU è - come detto - una $f(\text{stato})$ [cioè dip. solo da stato finale e iniziale] che non dipende dal percorso ESEGUITO

INVECE Q e L NON SONO $f(\text{stato})$ ma dipendono

ESPLICITAMENTE dal percorso



18-1-2005

LAVORO IN TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI. Ex. pistone

Panorama da stato iniziale A a stato finale B

P_i = Pressione Interna, P_e = Pressione Esterna



Ci può essere espansione quando $P_i > P_e$ e si

avverte quando $P_i = P_e$ ($PV = RT$) \rightarrow processo IRREVERSIBILE

(il sistema da solo non può tornare indietro), Per renderlo

(teoricamente) reversibile bisogna ottenere $P_i = P_e + dp$ \forall istante

di osservazione, ovvero rendere $P_i \leftrightarrow P_e$ per quantità ∞ esime, cioè

$P_i = P_e$ a meno di un infinitesimo (variazione infinitesima del volume)

L'espansione infinitesima è REVERSIBILE (essendo piccola a

piacere, io non mi sono mosso di nulla). Con una ∞ successione

di variazioni si hanno serie di situazioni di equilibrio. \rightarrow

si può andare da A a B tramite successione ∞ di stati

∞ -esimi di equilibrio nei quali servono trasferimenti

reversibili. MA praticamente NON È REALIZZABILE a meno che

occupare un tempo ∞ per renderla reversibile [sistema

ha = possibilità di andare da A a B e viceversa] - (42)

[è possibile $\Leftrightarrow \Delta P = \frac{1}{\infty}$]

L_{REV} (lavoro lungo trasformazione reversibile - $dL = P_e dV$)

$L_R = \int_A^B P_e dV$ ma, nel caso di tr. rev., $P_e = P_i$ \forall punto della trasform. \Rightarrow

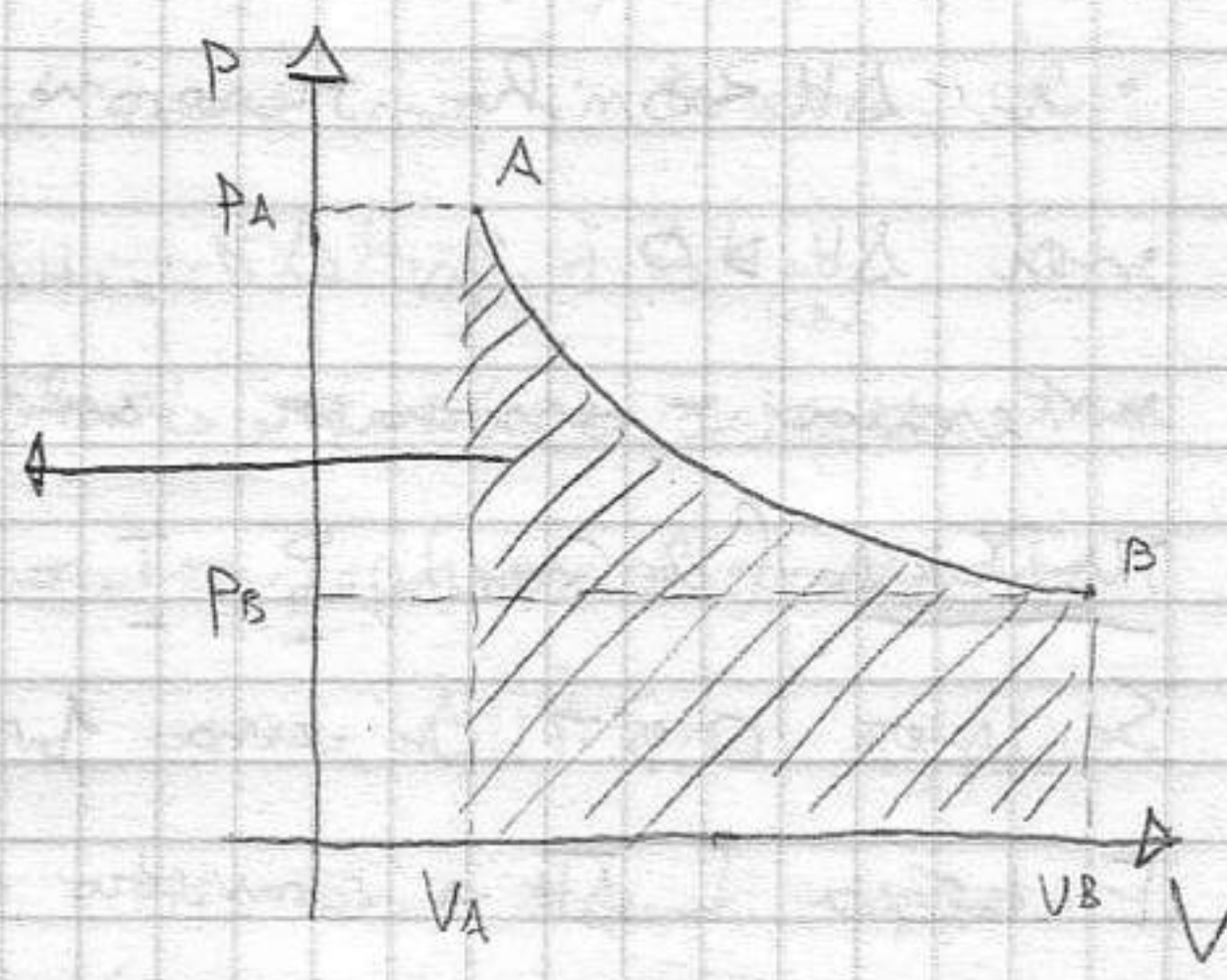
$L_R = \int_A^B P_i dV$ la pressione si può esprimere secondo la

legge dei gas perfetti

quindi

$L_R = \int_A^B \frac{RT}{V} dV = RT \int_A^B \frac{dV}{V}$ operiamo a T costante

$= RT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \boxed{RT \log \frac{P_A}{P_B}}$



Il lavoro irreversibile ($dL_{IRR} = P_e dV$) $L' = \int_A^B P_e dV$ ma poiché

$P_e < P_i$, $\boxed{L_{IRR} < L_R}$ (sempre a parità di sistema: stessa sostanza, stessi stati A e B)

\forall trasformazione che mi porta da uno stato A ad uno stato B, L_{REV} è sempre $>$ L_{IRR} , ma L_{REV} è un lavoro ideale impossibile da ottenere.

Importante determinare Q calore sviluppato durante reazioni chimiche [in stragrande $>$ casi trasformazioni sono a $P = k = 10^5 \text{ Pa}$]

Il 1° prin. termodinamica afferma che $\Delta U = U_B - U_A = Q - L$ quindi -

in trasformazioni isobare ed esclusivo lavoro elettrico, si ha che

$\Delta U = Q_P - P \Delta V$. Quindi $U_B - U_A = Q_P - (P V_B - P V_A) \rightarrow \underline{Q_P = U_B + P V_B - U_A - P V_A}$

$\underline{Q_P = (U_B + P V_B) - (U_A + P V_A)}$ \rightarrow combinazione di funtz. di stato e

variabile di stato \rightarrow ottengo una nuova funzione di stato che non dipende dal particolare percorso:

② ENTALPIA [H] $H_B - H_A = \Delta H = (Q_P) \rightarrow$ quantità di calore a

P costante (è anche caratteristica di una funzione di stato.

H è importante \times misurare Q_P ; non posso determinare in || il

Valore di H in un certo stato, possiamo determinare solo la sua variazione.

Esistono $\text{sign}(H) = \text{sign}(Q)$ in una stessa convenzione \Rightarrow

- se $\Delta H < 0$ la reazione ESOTERMICA (ex: combustione)
- se $\Delta H > 0$ " " " " ENDOTERMICA (trasp. calore da ambiente a sistema - osservatore e ambiente). Reazione di tipo da QUANTITA' di MATERIA (ΔQ_{re}), P e T. (+ confronto reazioni dello stesso stato cond. in.)

Se per Q.D.T. si parla di variazione calore di Entalpia [$\Delta H \rightarrow$ considero 1 mol reagente]. Si considerano inoltre le CONDIZIONI STANDARD, cioè $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ \text{C}$, stato di aggregazione STABILE.

Se uso " \bar{H}° " considero la trasformazione partendo da mole a 25°C e 1 atm nel loro stato, quindi posso comparare le varie entalpie \rightarrow si misura Q_p e si ottengono delle ΔH relative a varie reazioni - si è fatto più avanti.

Si è considerata la REAZIONE DI FORMAZIONE: reazione dove una sostanza è ottenuta a partire dagli elementi che la contengono.

Ex: CO_2 , formato da C e O_2 ; i costituenti sono proprio (solido) e O_2 (gas), quindi $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2$; Ex: H_2SO_4 , formato da $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S(s)} + 2\text{O}_2(\text{g})$ - (solo elementi che lo costituiscono per in condizioni di stabilità) $\rightarrow \Delta H_f^\circ =$ entalpia in condizioni standard.

H_s stato iniziale e finale, quindi $\Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{sf}} - H_{\text{si}} \Rightarrow$ una reazione chimica si parla di $H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$. Ex: $\bar{H}_f^\circ(\text{CO}_2) = \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) - [(\bar{H}^\circ(\text{C}) + \bar{H}^\circ(\text{O}_2))]$. Per convenzione si è semplificato il

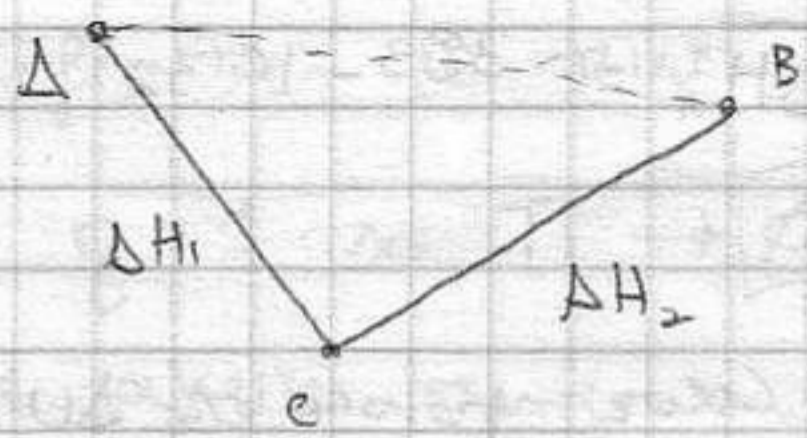
confronto dei valori entalpici: poiché non sappiamo i singoli \bar{H}° ma conosciamo ΔH° , si è posto al valore di \bar{H}° delle sostanze in

C. standard quello di $0 \Rightarrow \bar{H}^\circ(\text{C}) = 0; \bar{H}^\circ(\text{O}_2) = 0$, quindi

si è tabellato l' \bar{H}° di ogni sostanza con questo artificio.

(TERZO WILLY) - possiamo trovare \bar{H}° (sostanza) senza reazione. Ex:

Devo calcolare l'entalpia della trasformazione (ΔH_{AB}); ho i valori



ΔH_1 e ΔH_2 . Poiché non mi interessa il percorso, posso $\Delta H_{AB} = \Delta H_{1(CA)} + \Delta H_{2(CB)}$. Non sono costretto a fare reazione diretta, ma

posso usare serie di reazioni che hanno un percorso alternato.

Ex: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$. Come fanno allora ΔH ? Sarà appunto

$H_{prod} - H_{reag}$, ma H_{prod} e $H_{formazione}$ prodotti - $H_{formazione}$ reagenti \Rightarrow

$$\Delta H_{ss} = [H_f^\circ(CO_2) + \underset{\text{COEFFICIENTE STECHIOMETRICO}}{2} H_f^\circ(H_2O)] - [H_f^\circ(CH_4) + 2 H_f^\circ(O_2)]$$

Conoscendo quindi $H_f^\circ(CO_2)$, $H_f^\circ(H_2O)$, $H_f^\circ(CH_4)$

13-1-2009

Grazie alla termochimica si può calcolare l' H in condizioni standard.

Ex: Calore di formazione CH_4 [$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$]. Qual'è ΔH_x (reazione)?

Sappiamo che $C + O_2 \rightarrow CO_2$ [$\Delta H_1^\circ = -94,0 \text{ kcal/mol}$] mentre la

combustione idrogeno [$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$; $\Delta H_2^\circ = -68,3 \text{ kcal/mol}$] e quella

della metano [$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; $\Delta H_3^\circ = -212,7 \text{ kcal/mol}$]. Come

trovo H formazione metano? - Si prende la combust. metano. $\Delta H_r^\circ =$

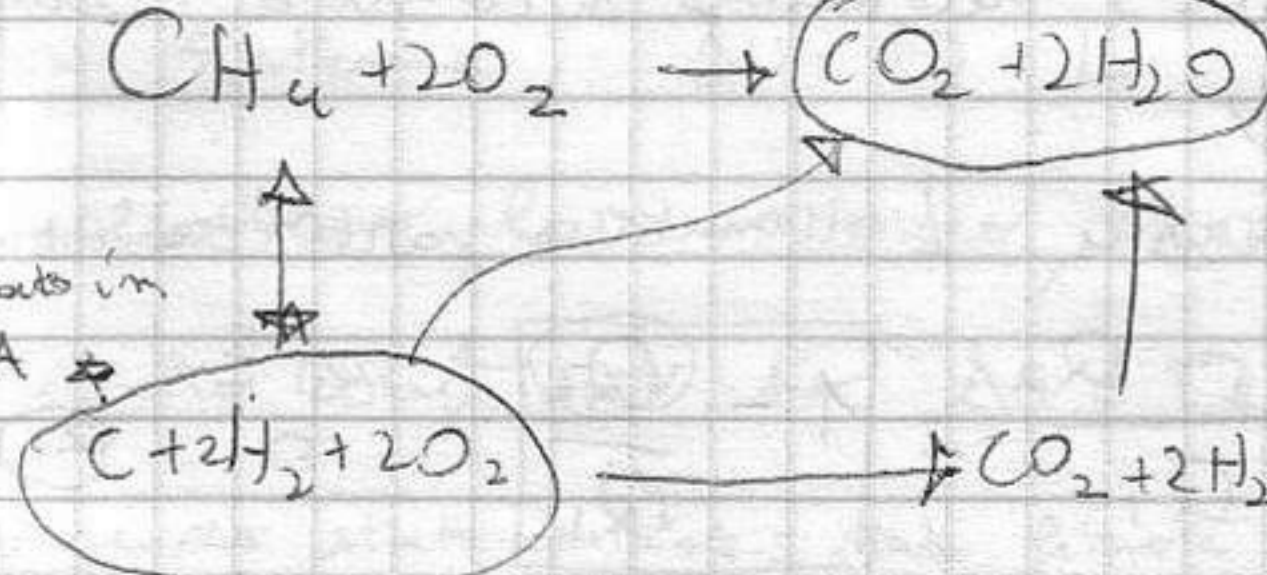
$$H_{prod} - H_{reag} = 2H_f^\circ(H_2O) + H_f^\circ(CO_2) - (H_f^\circ(CH_4) + 2H_f^\circ(O_2))$$

che è l'unico dato mancante. $\rightarrow -212,7 = 2(-68,3) + (-94,0) - x$; $x =$

$$212,7 - 94 - 136,6 = -17,9 \text{ kcal/mol}$$

Sappiamo che CH_4 si può ottenere

da $C + 2H_2 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2 + O_2$. Facendo reagire H_2 con O_2 ho

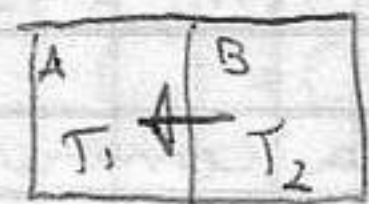


Entalpia se $A = H_B \Rightarrow H_B + H_A =$ somma delle altre due. $\Delta H_x^\circ + \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ \rightarrow \Delta H_x^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = -17,9 \text{ kcal/mol}$

Ex: $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$. Sapendo che $\bar{\Delta H}_f^\circ(\text{SO}_3) = -296 \text{ kJ/mol}$, $\bar{\Delta H}_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1201 \text{ kJ/mol}$, $\bar{\Delta H}_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$, $\bar{\Delta H}_f^\circ(\text{CaSO}_4) = -1432 \text{ kJ/mol}$, poiché $\Delta H_r^\circ = \sum m_i \bar{H}_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m_j \bar{H}_f^\circ(\text{reagenti})$, e' entalpia della reazione e' $\Delta H_r^\circ = -393 - 1432 - (-1201 - 296) = -328 \text{ kJ/mol}$.

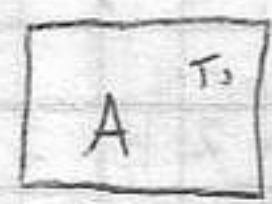
Il 1° principio termodinamico afferma che transf. calore Q ed $\Delta U = \Delta L$; c'è trasformazione energia. Mentre è sempre possibile $L \Rightarrow Q$, è inversa attiene solo in particolari condizioni. Trasformazioni non sono tutte identiche, le "tipologie" di energia varia; E è sottoposta a certi processi di "ordine", lavoro e' E ordinata, Q è dis. Energia ordinata tende spontaneo un processo, si può convertire in forma dis. (Componenti si muovono in maniera casuale). Parte E spesso per mettere in ordine particelle \Rightarrow conversione completa Q in L; una parte deve essere spesa x creare ulteriore ordine. \Downarrow

2° PRINCIPIO TERMODINAMICO - enunciato di Clausius: "è impossibile realizzare un processo il cui unico risultato finale sia passaggio di Q da un corpo a temperatura t ad un altro a t più elevata".

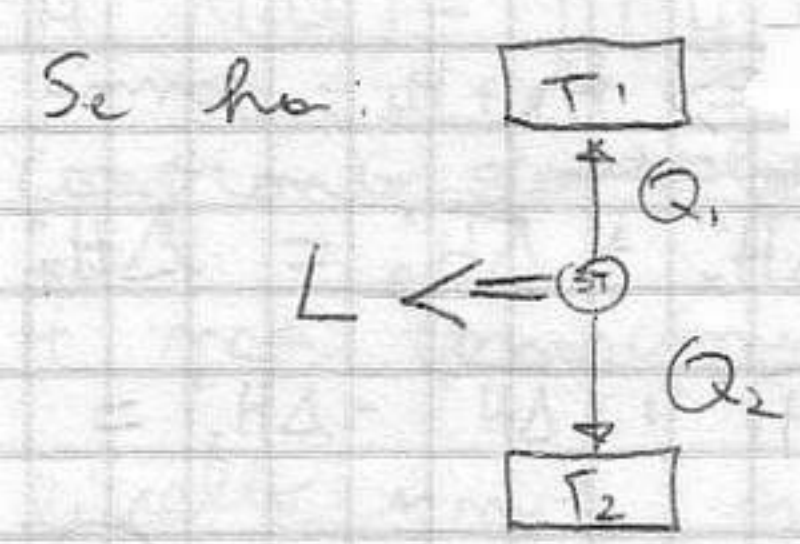


$T_1 > T_2$; non posso avere transf. di calore come unico risultato da T basso a T alto.

- enunciato di Kelvin: "è impossibile avere un processo il cui unico risultato finale sia la conversione in lavoro del calore estratto da un corpo che si mantiene a T costante".



Se non ho ΔT non riesco a far compiere lavoro [$T_1 > T_{amb}$].



Se ho: funzionamento macchina termica, $T_1 \neq T_2$, per convertire Q_1 preso da T_1 , una parte è re ceduto a corpo a t + basso [Q_2].

RENDIMENTO MACCHINE TERMICHE: L ottenuto a partire da Q

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \rightarrow \eta_{max} = a \quad (46)$$

Il η teorico non potrà mai $\geq 1 \rightarrow$ non mi è in grado di trasformare

completamente calore in L. Se conv. trasformazioni REVERSIBILI (max.

lavoro possibile che si può svolgere in un processo) $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow$ si può definire il T_2 temperatura; il sistema può tendere

a $\eta = 1$ se $T_2 \rightarrow \emptyset \rightarrow$ ZERO ASSOLUTO! alla quale il sistema T. tende ed avere rend. unitario; a si può arrivare ma è impossibile arrivare.

[~~η~~ + contro 1° prin.] Si stabilisce che i k hanno stessa temperatura C.

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (\text{sempre in T. rev.})$$

① $\xrightarrow{\text{REV.}}$ ② \rightarrow è una FUNZIONE DI STATO, è ENTROPIA [S] (particolare)

$$S = \frac{Q}{T} \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{REV}}}{T} \quad \text{Esprimibile in valore assoluto!}$$

3° PRINCIPIO TERMODINAMICO: "a $T = 0K$, una sostanza pura cristallina perfetta aveva una $S = 0$ " \rightarrow il contenuto entropico di un sistema perfettamente ordinato, $S = 0$. Quando subentra imperfezione nella struttura, S varia. Aumento ENTROPIA e MISURA del DISORDINE. Lavoro in cui c'è

$\Delta S > 0$ avviene spontaneamente, viceversa se $\Delta S < 0$ non c'è spontaneità \rightarrow

S è minima della SPONTANEA di una trasformazione (da sola può non essere sufficiente - es: processi spontanei con $\Delta S = 0$). Si deve tenere conto

anche della VARIATIONE DI ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA

$$\textcircled{4} \quad G = H - TS \rightarrow \text{ENERGIA LIBERA}$$

↑ var. entropia
↑ var. entropia

Ex: Sistema; $\Delta U = Q - L$. Se ho tray. IRREVERSIBILE a $P = k$ ed

utilizzo lav. elettrico, $\Delta U = Q_P - (P \Delta V)_{\text{irr}} \rightarrow \Delta U = \Delta H - (P \Delta V)_{\text{irr}}$

Se ho tray. REV ho $\Delta U = Q_{\text{REV}} - L_{\text{REV}}$ quindi $\Delta U = \Delta S \cdot T - L_{\text{REV}}$

(47)

Energia stata iniziale = stata finale, devo avere $\Delta H - (P \Delta V)_{\text{irr}} = \Delta S \cdot T - L_{\text{REV}}$

quindi $\Delta H - \Delta S \cdot T = L_{IRR} - L_{REV} \Rightarrow \Delta G = L_{IRR} - L_{REV}$ ma
 Variazione di ϕ poiché $L_{REV} > L_{IRR}$, quindi

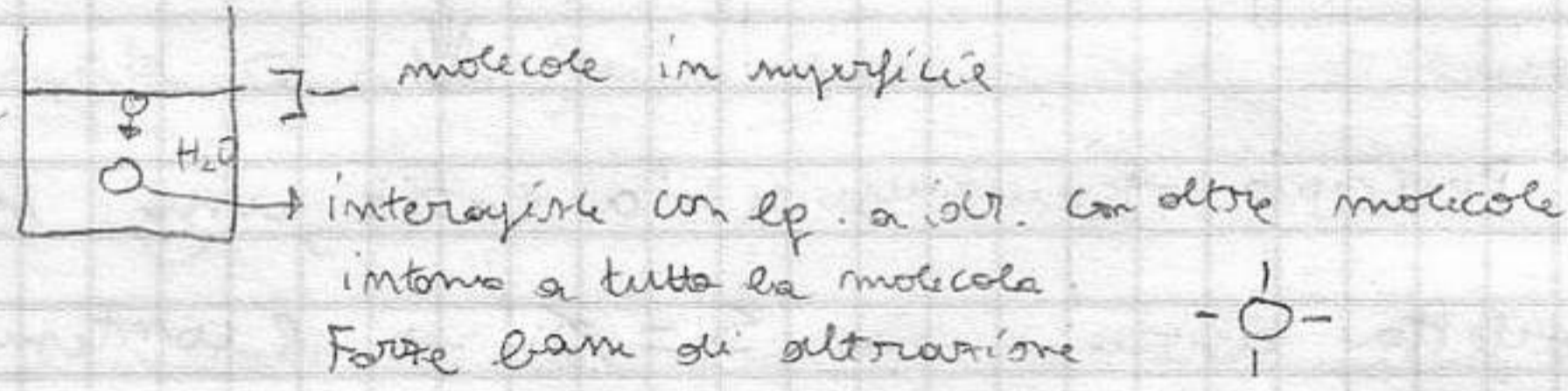
$\Delta G < 0$ \rightarrow trasformazione generica che coinvolge ϕ irreversibile, non spontanea in modo netto. Se $\Delta G = 0$ ($L_{IRR} = L_{REV}$), quindi tray. ϕ REVERSIBILE (potrebbe essere in equilibrio tra A e B). Se $\Delta G > 0$ il L_{IRR} sarebbe $> L_{REV}$, ma ϕ \rightarrow trasformazione da A a B non può spontaneamente avvenire (anche spontaneamente l'intero). Per avvenire deve essere fornita ulteriore E . (fine termodinamica)

20-1-2005 (colloquio: STATO DI AGGREGAZIONE LIQUIDO) - stato inter. tra liquido e gas.

(ϕ difficile descriverlo con leggi finite) \rightarrow si studiano proprietà macroscopiche.

1] VISCOSITA': attrito/resistenza nello stato di movimento tra molecole di liquido \rightarrow dipende all'aumentare della T.

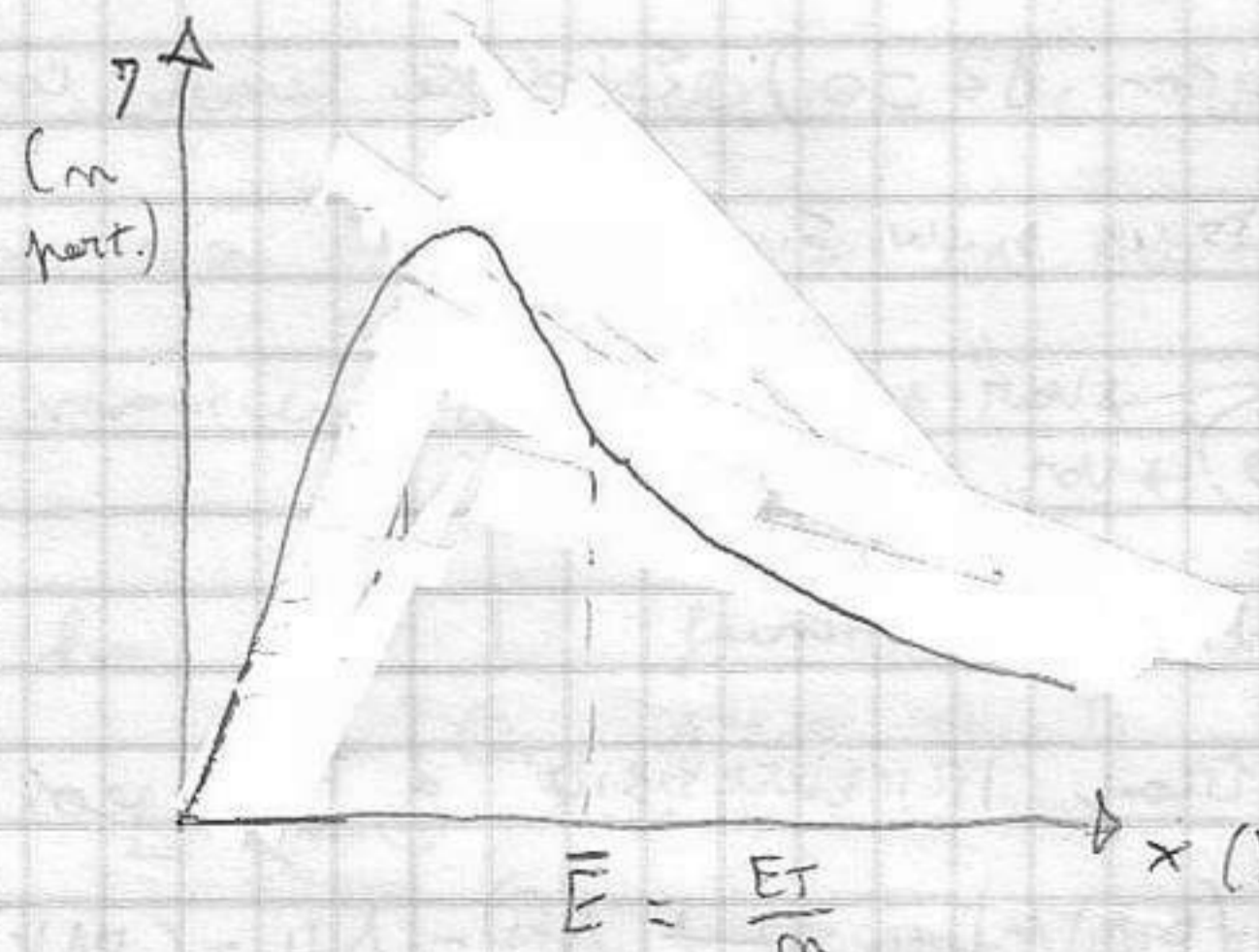
2] TENSIONE SUPERFICIALE:
 Non ci sono interazioni con molecole superficiali \rightarrow interagire con le molecole a d. con altre molecole intorno a tutta la molecola.
 Forze di attrazione \rightarrow Forze attrattive oltre la superficie \rightarrow "richiamata" dal liquido stesso \rightarrow forza che si esercita sulla superficie (TENSIONE SUPERFICIALE).



\rightarrow Si forma una curvatura della superficie: MENISCO



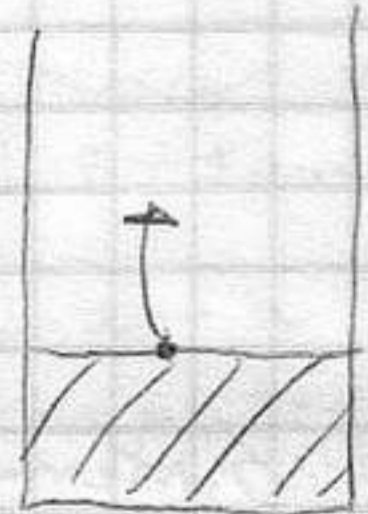
3] PRESSIONE DI VAPORE (ϕ TENSIONE DI VAPORE); (energia media particelle legata a T sistema - distribuzione statistica E)



particelle legate a T sistema - distribuzione statistica E

in equilibrio con H_2O a stato eq. stabile.

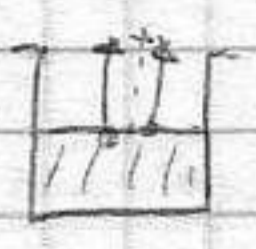
Particelle hanno \bar{E} a T.



in superficie hanno una E sup.

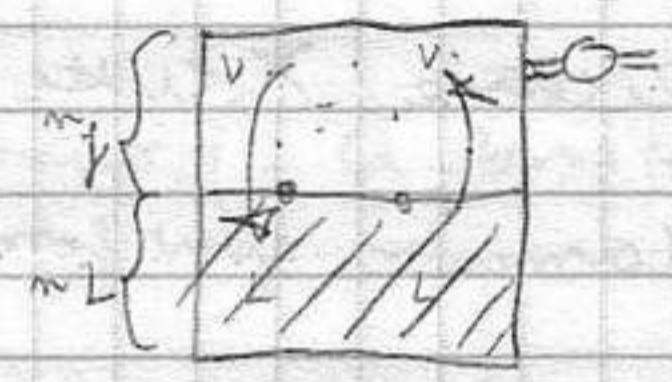
ad un certo limite, (cristallo escono E) / da superare E

di attrazione \rightarrow rompono legame H con altre molecole (E cinetica) e si staccano da superficie. H_2O PERDE ENERGIA, ma H_2O e' in contatto termico con ambiente, quindi e' rifornita, se recipiente e' aperto (ex. bicchiere) particella n' si sposta nell' ambiente (int a T. cost.). Dopo un certo t il processo accade a tutte le molecole di $H_2O \Rightarrow$ tutte le molecole sono passate da LIQ. a GAS.



• Se ho recipiente CHIUSO (sempre a $P = 1 \text{ atm}$)

Particelle scappano come prima, ma particelle libere sono VISCOSSE in vicinanza del liquido a causa del coesione + si muovono e urtano, e alcune particelle urtando con superficie e con $E < E_{limite}$, tornano allo stato liquido.



Dopo un certo t, il processo di EVAPORAZIONE (solo a gas) e CONDENSAZIONE (solo gas a liq.) si eguagliano $\Rightarrow n_g = n_l = K$ ($n_g = n$ particelle in fase gassosa; $n_l =$ liquida). I due processi PROSEGUONO COMPLETAMENTE \rightarrow EQUILIBRIO DINAMICO: conversione delle due fasi e' ininterrotta, ma ci sono continuamente trasmissioni di materia. Sistema e' a $\Delta G = 0$ (se considero il passaggio di 1 mol (H_2O) da liquido a vapore, $\Delta G = \bar{G}_v - \bar{G}_l = 0$)

Δ sistema T, n_l e n_v , ogni liquido ha un suo valore di PRESSIONE DI VAPORE ($\propto T$) $\rightarrow \uparrow T \Rightarrow \uparrow E \Rightarrow \uparrow$ tensione (+ particelle in movimento). $G = H - TS$ e $U = Q - L$ (a $P = k$) $\rightarrow U = H - L \Rightarrow H = U + L$ + n e' di tipo meccanico, $H = U + pV \Rightarrow G = U + pV - TS$ quindi $dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$. Se traj. e' reversibile $dU = dQ_{rev} - p dV$ (solo 1. prin. term.) $\rightarrow dU = T dS - p dV \Rightarrow dG = \cancel{T dS} - p \cancel{dV} + p dV + V dp - \cancel{T dS} - S dT \rightarrow dG = V dp - S dT$ (variazione di energia libera in funzione di var. pressione e var. temperatura). $\bar{G}_v = \bar{G}_l$. Variazione $\propto T$; si ha che $\bar{G}_v \pm d\bar{G}_v$ e $\bar{G}_l \pm d\bar{G}_l$; estesa ancora in

condizioni di equilibrio, $\bar{G}_V = \bar{G}_L$ (continuo ed errore identico, anche

le due variazioni ∞ estreme $\rightarrow dG_V = dG_L$). Relazionando a P e V , si

ha $\bar{V}_V dP - \bar{S}_V dT = \bar{V}_L dP - \bar{S}_L dT$. Si ha che $(\bar{V}_V - \bar{V}_L) dP = (\bar{S}_V - \bar{S}_L) dT$

quindi $\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_V - \bar{S}_L}{\bar{V}_V - \bar{V}_L}$, essendo sempre in equilibrio $\Delta S = \frac{Q_{REV}}{T}$
 (lo P si può considerare costante) $\frac{\Delta H}{T}$

e quindi $\frac{\Delta H_{REV}}{T \Delta V} \rightarrow$ EQUAZIONE DI CLAPEYRON
 evaporazione (ΔH_{ev} : calore latente di evaporazione)

(applicabile a tutte le trasformazioni di sostanze pure), $\frac{dP}{dT}$ fornisce
 l'andamento puntuale su $P(T)$

Solo per il passaggio $L \rightarrow V$ si può approssimare l'equazione:

- $\bar{V}_L \ll \bar{V}_V$ (a tutte le temperature, 1 mol $H_2O(L)$ occupa molto meno
 volume di 1 mol (H_2O) allo stato v (gasoso))

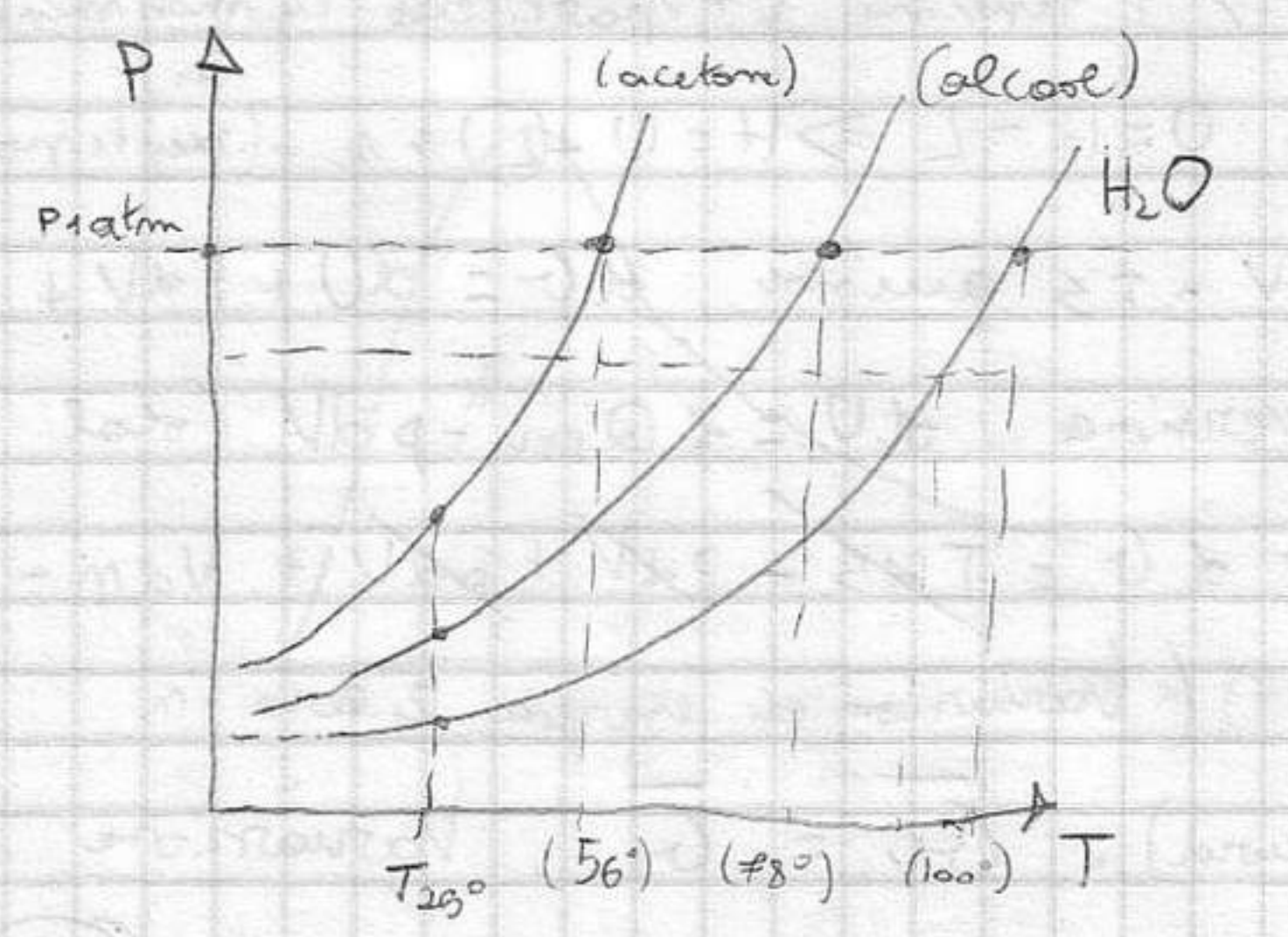
- $PV = RT$: si considera il comportamento della sostanza in fase
 Vapore come gas perfetto.

L'eq. - con queste semplificazioni - diventa $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_V - \bar{V}_L)} \approx \frac{\Delta H}{T \bar{V}_V}$

dove $\bar{V}_V = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} P$, separando

le variabili $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$. Integrando $\log(P) = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + C$

Al crescere della temperatura c'è aumento della Pressione di vapore



$\Delta T = 25^\circ$, alcune sostanze hanno

$P \ll P_{atm}$. Quelle con basse P (es: H_2O a
 20 torr) hanno interazioni intermolecolari
 forti di quelle con alta P
 (es acetone - 200 torr).

A $P = 1 atm$ (pressione = a quella
 ambiente), le particelle hanno

raggiamento E / da distaccarsi non solo dalla superficie ma anche

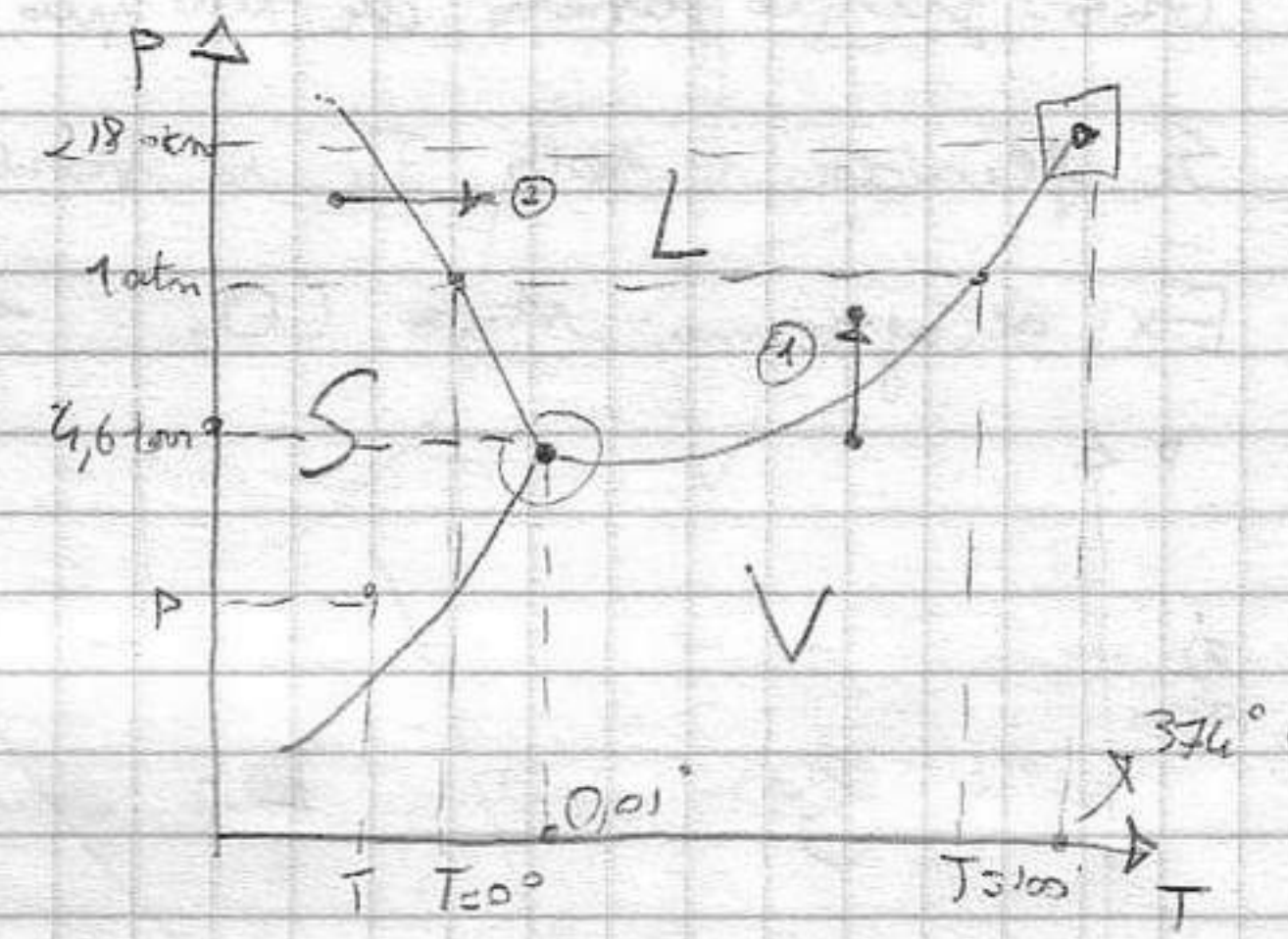
stalla parte interna \Rightarrow formazione di BOLLE, quindi P NON AUMENTA \Rightarrow la Q fornita viene usata per disgregare interazioni intermolecolari \rightarrow EBOLLIZIONE (transizione completa liquido a fase vapore) \rightarrow \uparrow T.EBOLL

\hookrightarrow varie sostanze ($H_2O = 100^\circ$; alcool = 78° ; acetone = 56°). $P = P_{atm}$.

Se P è minore, H_2O bolle ex raggiunge T_{EB} a T inferiore (in montagna H_2O bolle prima di 100°). $\Delta Q = \underbrace{C}_{\text{colore} \times \text{bolle}} \cdot \underbrace{\Delta t}_{\text{CSP. TEMPERA}} \rightarrow$ acqua bolle prima ma poiché

c'è meno colore la parte "verra" cotta di meno, ($-Q$ fornita) \Rightarrow $T >$ si cottura.

L'andamento delle 3 curve dei 3 stati di aggregazione: (ex H_2O) + DIAGRAMMA DI STATO (ogni punto del diagramma è un preciso stato del sistema termodinamico). (ex: H_2O) \rightarrow



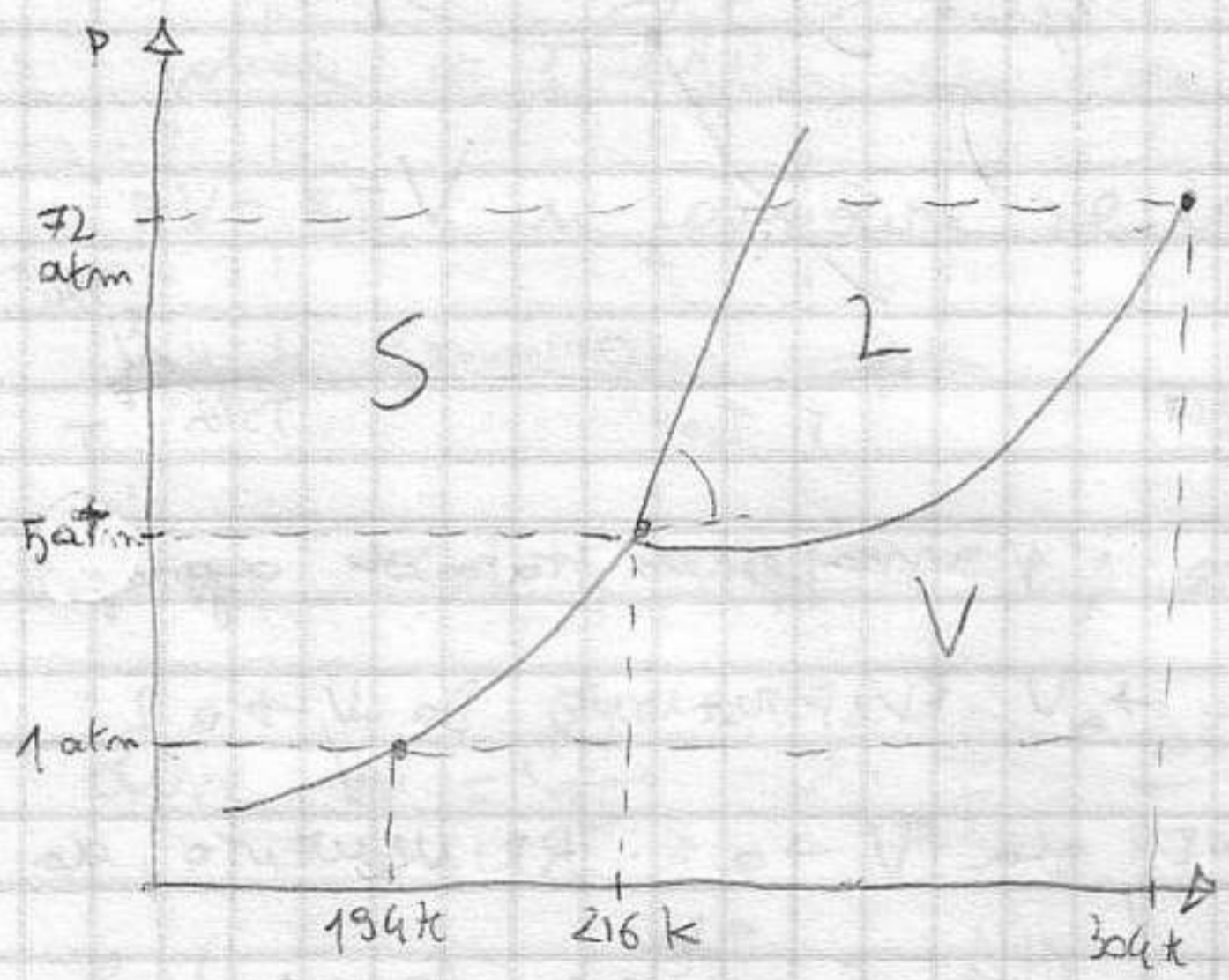
1) - 1-2005 (da \downarrow) - le curve sono i passaggi di stato di aggreg. le trasf. hanno nomi particolari. Da L \rightarrow a V: EVAPORAZIONE, Da V \rightarrow a L: CONDENSAZIONE, da S \rightarrow a V: SUBLIMAZIONE, da V \rightarrow a S: BRINCIAMENTO, da S \rightarrow a L: FUSIONE, da L \rightarrow a S: SOLIDIFICAZIONE. (le 6 possibili trasf.)

S. Chiama DIAG. di STATO che indica i punti lo stato in cond. equilibrio. Tra cui onde e indora a $P = 1 \text{ atm}$, imobiamo la curva del S con $T = 0^\circ$ e quella a V a $T = 100^\circ \text{C}$. Curve sono combinazioni P, V dove n ha la presenza CONTEMPORANEA e in EQUILIBRIO delle 2 FASI. (ex: giocuo in H_2O non è STABILE, dopo si fonde), \bullet : PUNTO TRIPLO (convergenza 3 curve): CONTEMPORANEA PRESENZA alle 3 fasi dei 3 SISTI. (Nel caso di H_2O ; $T = 0,01^\circ \text{C}$ e $4,6 \text{ torr}$) \Rightarrow ho 1 sola combinazione che mi sta questa caratteristica (è UNICO); \square : PUNTO CRITICO: curva de. vapora liquido da gas non è ∞ ; ad un certo punto Δ separazione. Separata un certo limite si

T ($H_2O = 374^\circ C$) e P ($H_2O = 218 \text{ atm}$), non è più possibile tornare allo stato liquido x semplice compressione (con ΔP). Negli altri punti, agendo solo nella P , posso trasformare sostanza da V a L ①. Ciò non è possibile al di sopra del P. CRITICO. $\uparrow T$, $\uparrow E$ particelle. Oltre il T_c , le particelle hanno una tale E che - pur aumentando tanto la P - non posso ristabilire stato liquido. La T_c critica è usata x distinguere Vapore da gas. VAPORE: stato fluido gassoso che si può convertire a $T=C$ nella fase liquida.

Gas: fluido gassoso che non può essere convertito per sola compressione in liquido. Se fluido è sotto T_c si parla di vapore, sopra è gas.

Ex: diagramma stato CO_2 . Se considero isobara a 1 atm, P. 3PLO è



al di sopra della retta \Rightarrow a $T=25^\circ$ il CO_2 è liquido; altrimenti solo il passaggio a solido (ghiaccio secco) (Altra peculiarità; a diff di H_2O ghiacciaia - lì quando arriva @ si scioglie - diventa il max. in gas \rightarrow non lascia residui). (Carat.

teristica che distingue H_2O da altre sostanze è presenza curve

S-L; nell'eq. di Clapeyron, $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \rightarrow \Delta H > 0$ (endotermica)

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_L - \bar{V}_G)}$ (derivata - tangente curva). Se $m > \frac{P}{T}$ sarà -; $m < \frac{P}{T}$ è +.

L'unica grandezza che influenza derivata è ΔV . $\frac{dP}{dT} < 0 \rightarrow \bar{V}_L - \bar{V}_S < 0$

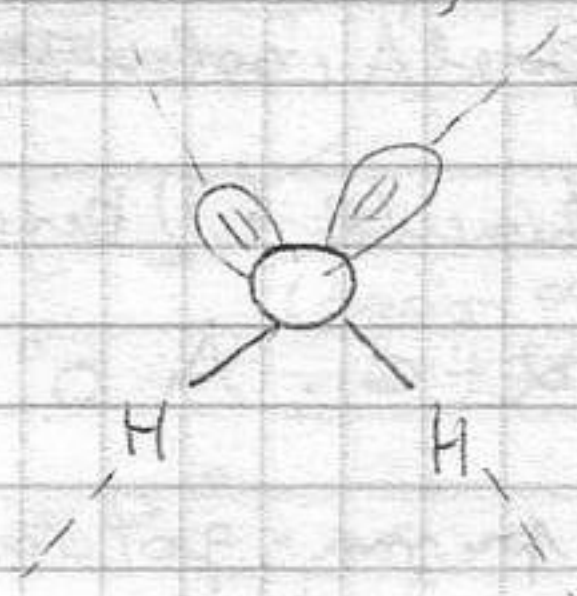
$\bar{V}_L < \bar{V}_S$ (volume occupato da 1 mol H_2O) + fisicamente 1 mol H_2O occupa meno V nella fase liquida piuttosto che in $S \Rightarrow \frac{d(H_2O)_L}{dT} >$

$\frac{d(H_2O)_S}{dT} \Rightarrow$ ghiaccio galleggia in acqua. Quest' tutte le altre

sostanze hanno un comportamento opposto. [sopra 2000 atm ⑤]

comporta tendenza $H_2O \rightarrow$ si avvicinano molecole nel solido].

Nell' H_2O , ogni H_2O forma 4 legami intermolecolari:



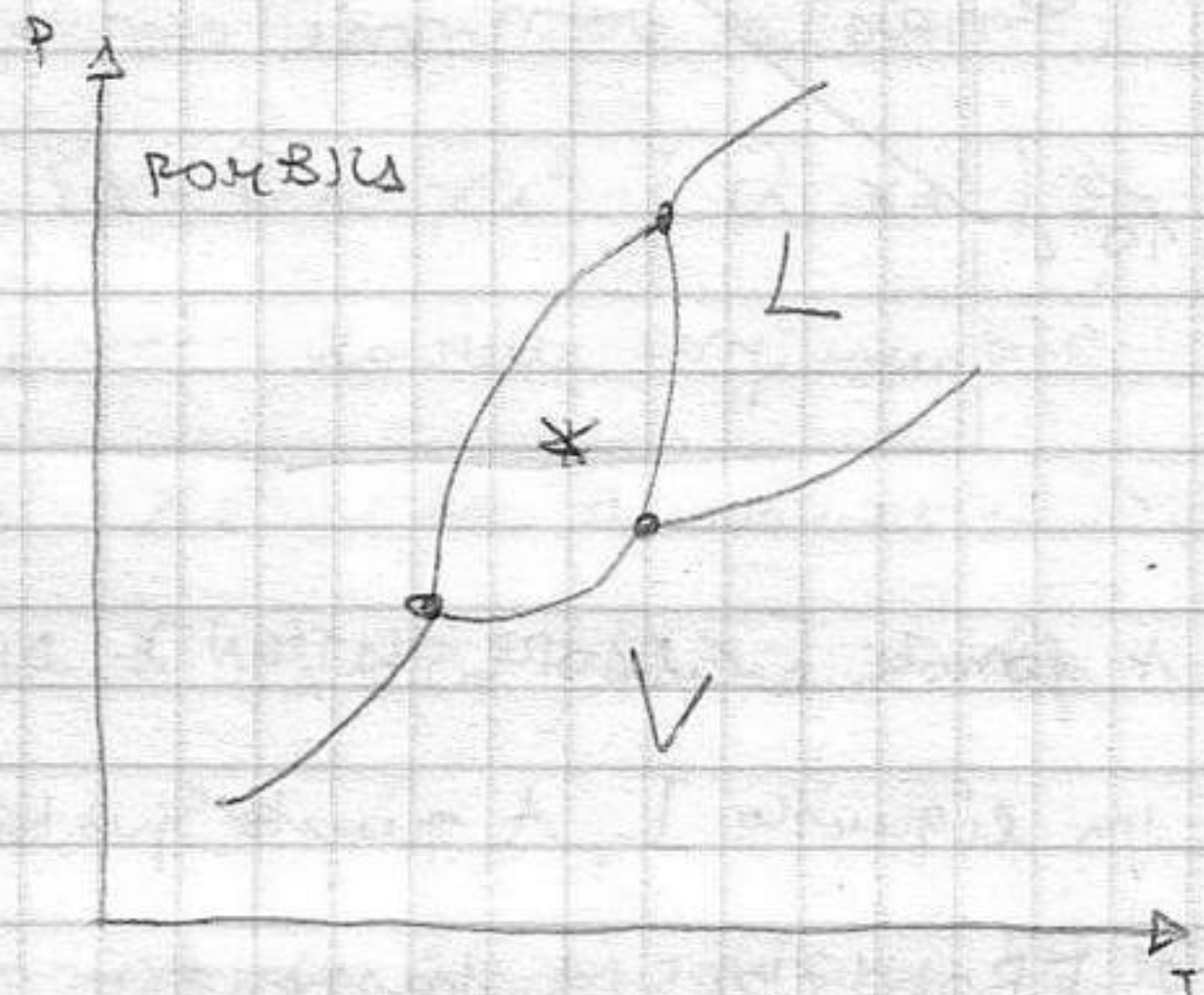
È 3D ben definita. Quando è liquida parte legami e si rotta, ma molecole possono meglio avvicinarsi tra loro e compattarsi (dipende dal leg. a H.)

Diag. gli stati sono molto complessi - $\Gamma \leftrightarrow$ strutture x le varie fasi

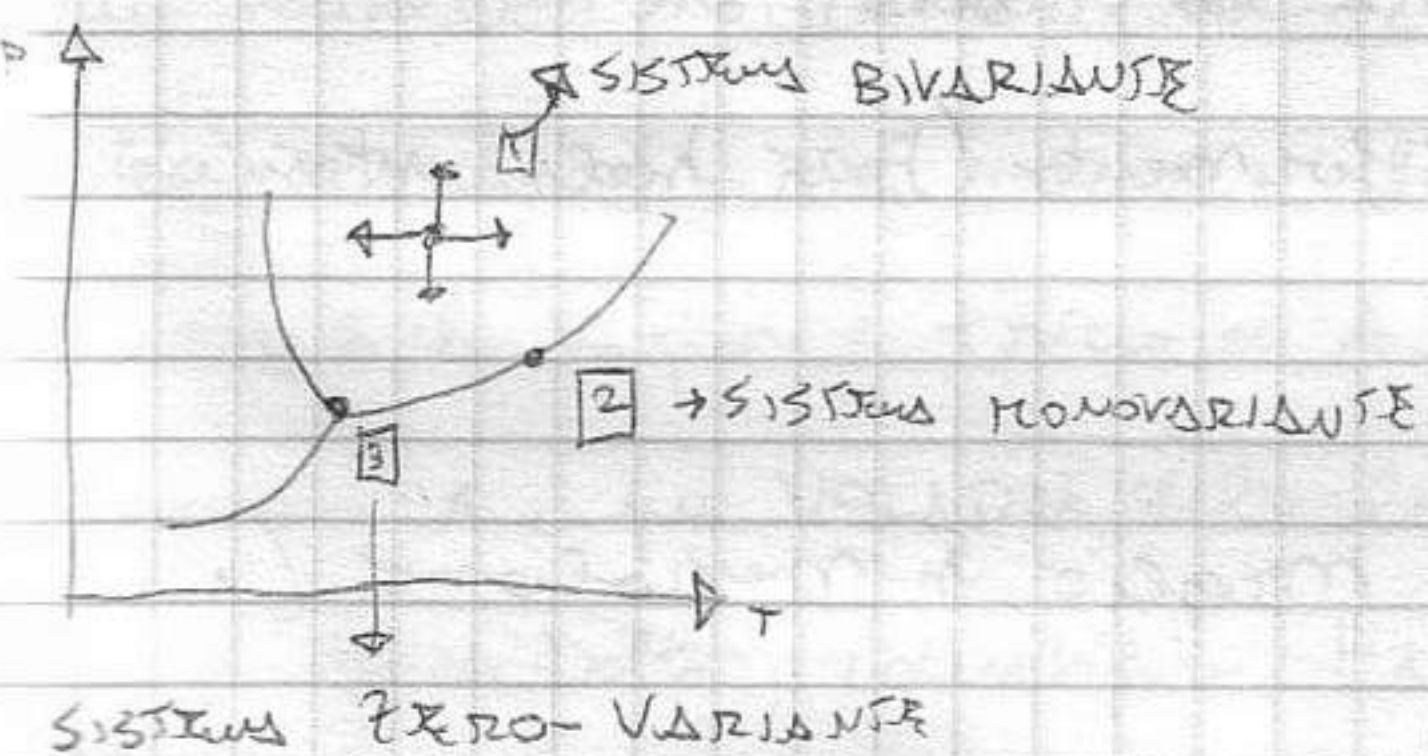
EX: Zolfo presenta 2 fasi solide di kerx: $\ast =$ Monoclinica e rombica. C'è di kerx struttura cristallina.

Li sono alcuni punti tripli

EX: He di - a lone T- ha estrema complexità.



Uno stato caratterizzato da (P,T) posizionato all'interno delle aree delimitate dalle curve, può variare indipendentemente P e T senza cambiare fase. (entro certi limiti) \square . Invece un punto sulla curva può



sianno variare solo 1 dei 2 valori in maniera indipendente \square . Ultima particolarità è P.T. TRIPLO dove non posso variare nulla \square (senza cambiare stato, sempre).

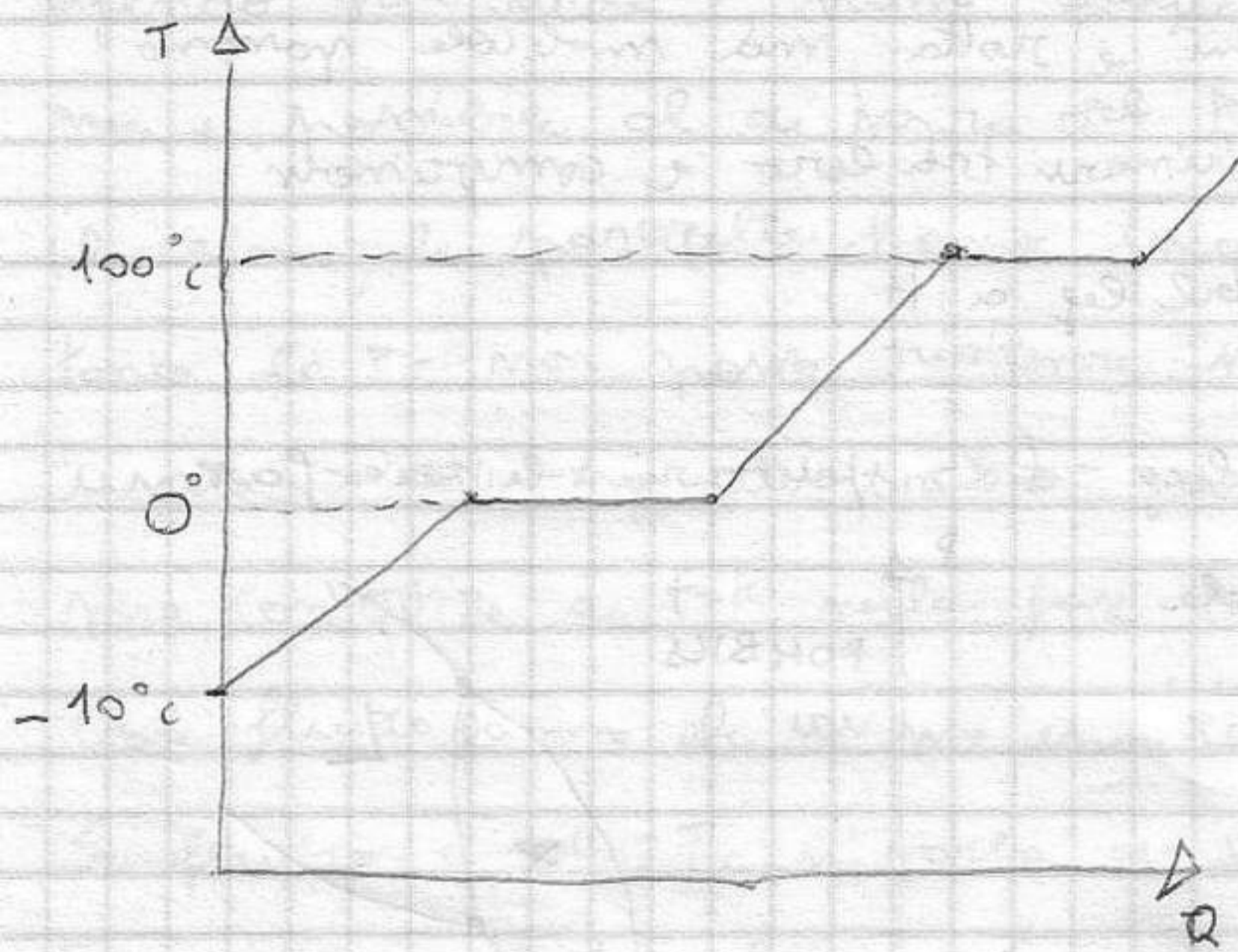
VARIANTE SYSTEMS THERMODYNAMICO: n. Variabili indipendenti che non alterano fase sistema $[V]$, legge di GIBBS, Regola delle FASI \rightarrow "Il n. di componenti - n. fasi + 2 è la Variante."

$$V = C - F + 2$$

\uparrow n. componenti indipendenti (x sostanze pure e 1)
 \downarrow \leftrightarrow stati affr. contemporaneamente presenti in equilibrio

EX: $V_{\square} = 1 - 1 + 2 = 2$; $V_{\square} = 1 - 2 + 2 = 1$; $V_{\square} = 1 - 3 + 2 = 0$

Corra all'asse della T sistema quando programmaticamente forniamo Q a solido. Ex. ghiaccio ($P=1\text{atm}$) - seguiamo lungo l'isobara.



Riscaldiamo ghiaccio e T tende ad aumentare di c . A 0°C

si forma la prima goccia liquida - inizia il riscaldamento.

Ora, tutto il Q fornito è

incorporato nel sistema \times

si ripete struttura $\Rightarrow T$ rimane

\times fino a quando TUTTO il ghiaccio

si fonde [CALORE LATENTE DI FUSIONE: $Q_{messa} \times \text{trasformare tutto il solido}$

in liquido]. A questo punto T torna a salire. A 100°C si ha

l'EBOLLIZIONE + passaggio massiccio da liquido a vapore. T rimane

costante fino a far passare tutta l' H_2O al vapore [CALORE LATENTE di

EVAPORAZIONE]. Dopo ha comportamento del gas (ex: $PV=nRT$). ha

pressione di due segmenti // \times indica la transizione della

portanza \rightarrow molti come punti di rifrimento (Far nelle stemi

punti ma con scala \leftrightarrow).

H

[SOLUZIONI]

Più soluzioni hanno legami simili, meglio si mescolano. (simile

scioglie il simile) (☑)

Comportamento SOLUZIONI IDEALI. ex: A-A ; B-B (due liquidi).

Soluzione A-B simile modificata. Sol. ideale prevede che se n° A, n° B

hanno variazioni nulle di H e S nel passaggio da sostanza pura a

soluzioni (processo lontano da realtà). Quando soluzioni sono

molto diluite (pochi moli solute) c'è comportamento quasi ideale.

H

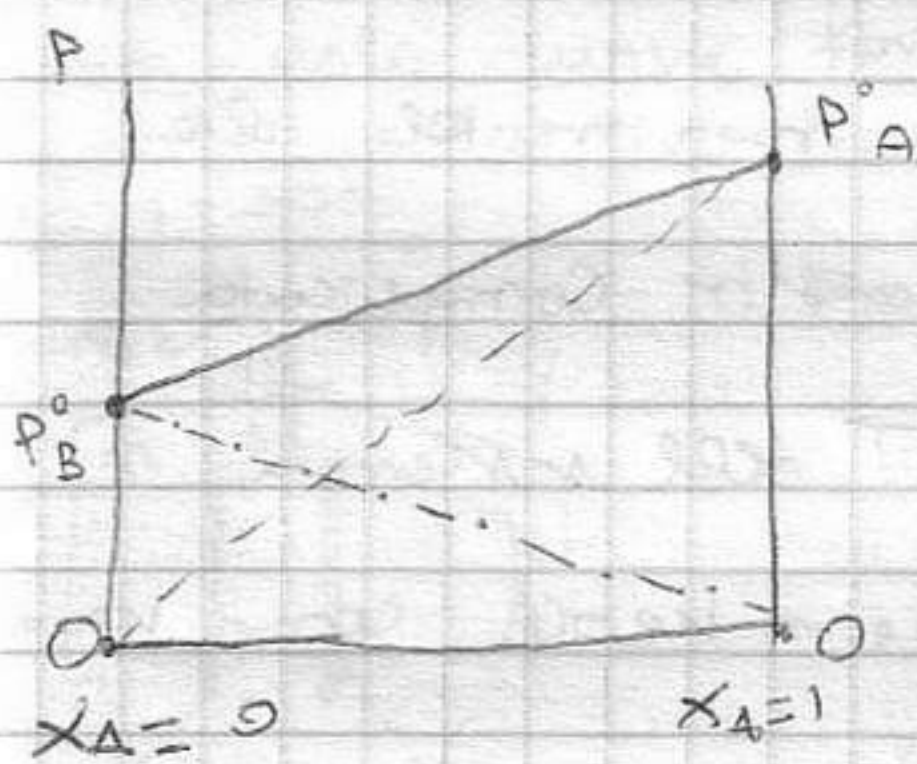
24-1-2008 Sol. a comp. ideale

Misceliamo A e B (liquidi) → sol. risultante è liquido

[t] $\begin{matrix} \swarrow & \searrow \\ P_A^0 & P_B^0 \\ \text{(tensioni di vap.} \\ \text{a } t=t) \end{matrix}$: legge di ROULT afferma che per soluzioni ideali la ten. di vapore della miscela è

$P_A = P_A^0 \cdot X_A^L + P_B^0 \cdot X_B^L$ (pressioni molari in fase liquido, la temp. di vap. della miscela è proporzionale alla sua composizione.

Se c'è comportamento ideale soluzione in quo' equimole relazione)

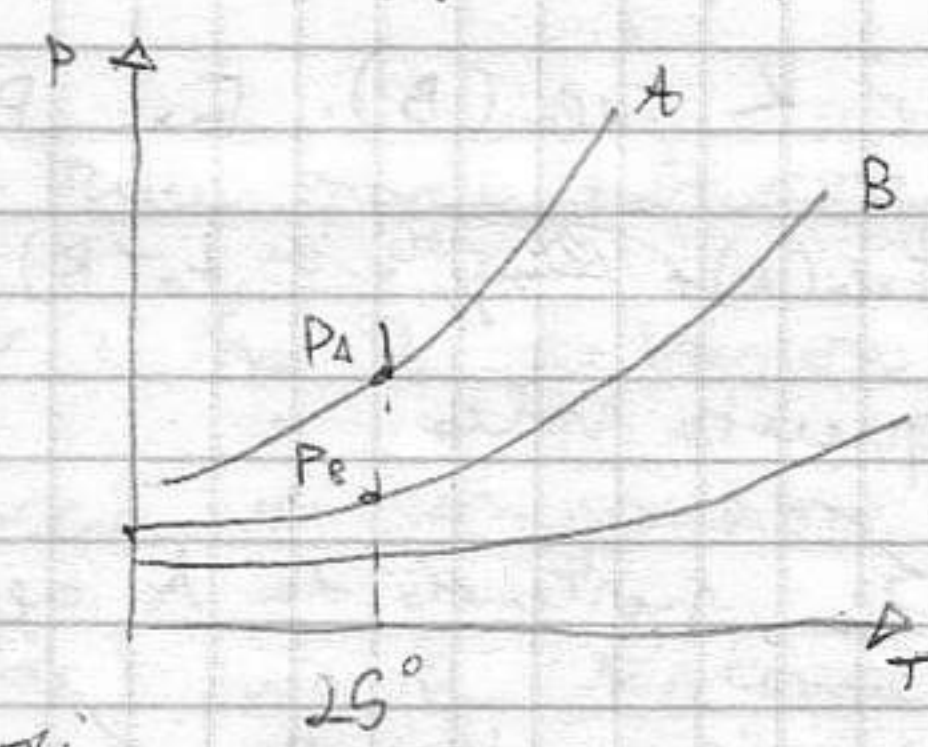


[con $P_A^0 > P_B^0$] $P_A = P_A^0 \cdot X_A^L$ (o X_A^2) ⇒
 Variazione di P_A è la retta tangente in due punti; $P_B = P_B^0 \cdot X_B^L$ e la variazione è la P totale è somma di P_A e P_B ; il cui è la tangente di P_B e P_A .

$X_B = 1$ → 3 moli B quindi $P_{miscela} = P_B^0$
 $X_B = 0$ → scarse il contributo

Vapore ora è composto da 2 part. si verra [A+B] presenti con valori < che nella fase liquida.

più mole di B, Presso ex $t=25$, liquido A
 Ora > pressione (> n. molecole in fase gas) ⇒
 mi aspetta che vapore è ricco di A che di B. Il liquido A è più VOLATILE del liquido B.



(da legge di Dalton, identifica $P_A = P_T \cdot X_A^V$) → Quasi

$X_A^V = \frac{P_A}{P_T}$ (però nel g. perfetto n. molecole contribuiti alla P totale)

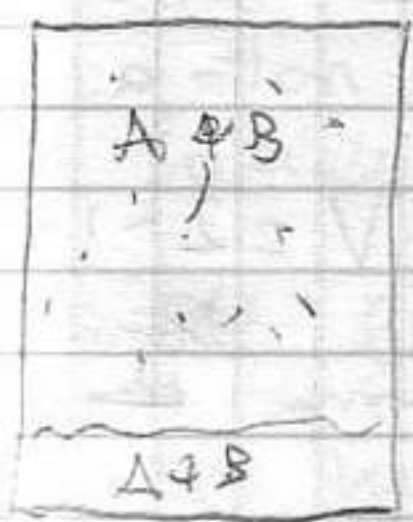
$\frac{P_A^0 \cdot X_A^L}{P_A^0 \cdot X_A^L + P_B^0 \cdot X_B^L}$ → Relazione tra comp. fase gassosa e

liquido. Combinando le due leggi [Dalton e Raoult] otteniamo

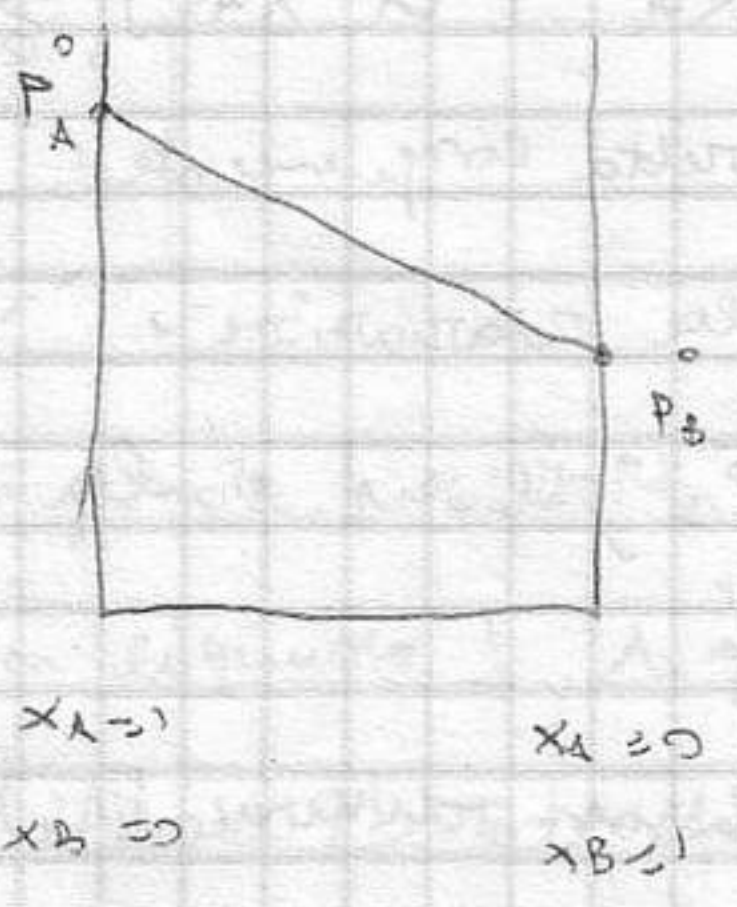
composizione in temessa in equilibrio. Semplificando si ottiene

$X_A^V = \frac{X_A^L}{X_A^L + X_B^L \frac{P_B^0}{P_A^0}}$ (valore equivalente) ; supponiamo che $P_A^0 = P_B^0$, $\frac{P_B^0}{P_A^0} = 1$, quindi

$X_A^V = X_A^L$ ⇒ i due liquidi hanno comportamento (55)
 (senza somma fra moli = 1)

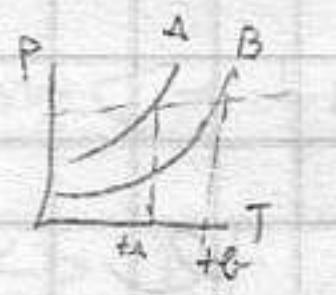


isole e P puri. Tornando a $P_A^0 > P_B^0$: il rapporto $\frac{P_B^0}{P_A^0} < 1$,
 quindi $x_B^L (d < 1)$ è $< x_B^V$. Ma $x_A^L + x_B^L = 1$, quindi
 $x_A^L + x_B^L (d < 1)$ è < 1 , quindi $x_A^V > x_A^L$. Chimicamente, il vapore
 di una miscela di 2 liquidi con $z > P$ (puri) è più ricco del
 componente con $P >$, del + volatile. Ex: H_2O e acetone, mi aspetto che
 vapore è ricco di acetone. (Conoscendo le P e la composizione dei
 liquidi ho composizione del vapore). [vedi (IX) ex.]

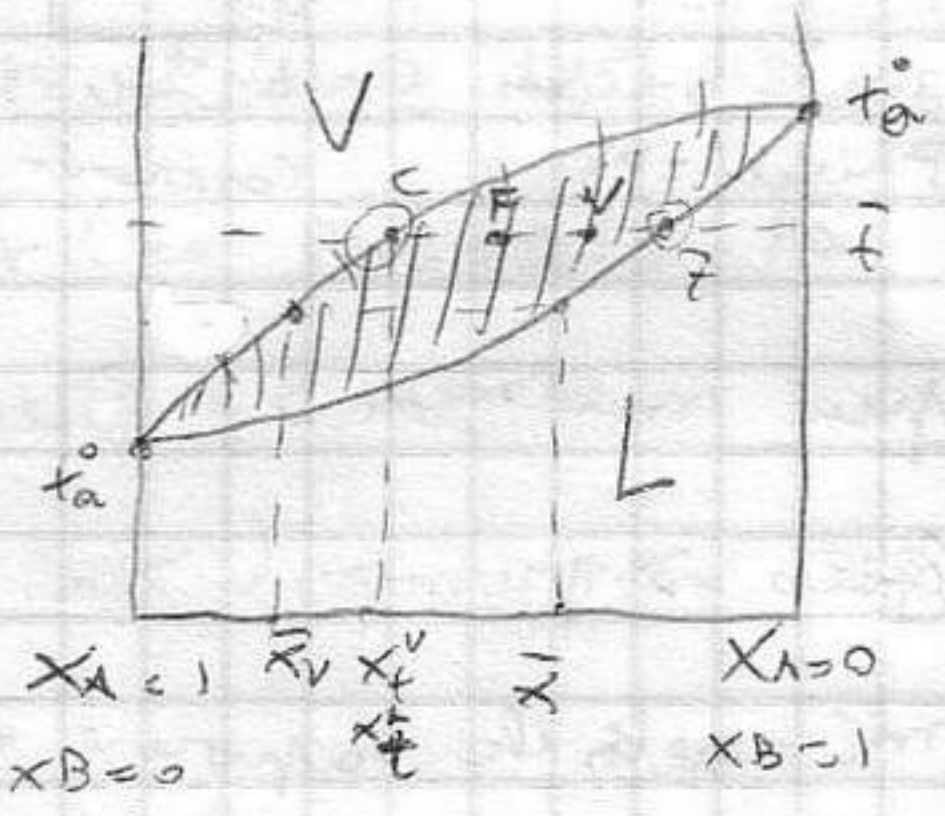


$P_A^0 > P_B^0$. Dal p.to di vista sperimentale, la
 miscelazione diretta di P è molto complicata.
 Praticamente si misura la T del sistema, si
 pone una Psk (ex. 1atm) e si vede come varia
 la T di ebollizione in f. (composizione).

Proviamo a cambiare composizione a $T = eboll.$
 (stag. ideali). C'è A con $P > P_B$, quindi $t_{eb}(A)$
 è $< t_{eb}(B)$. Ex. $P_A^0 = 20 \text{ torr}$ e $P_B^0 = 200 \text{ torr}$;
 $t_{eb}(A)$ minore di $t_{eb}(B)$
 questa volta è



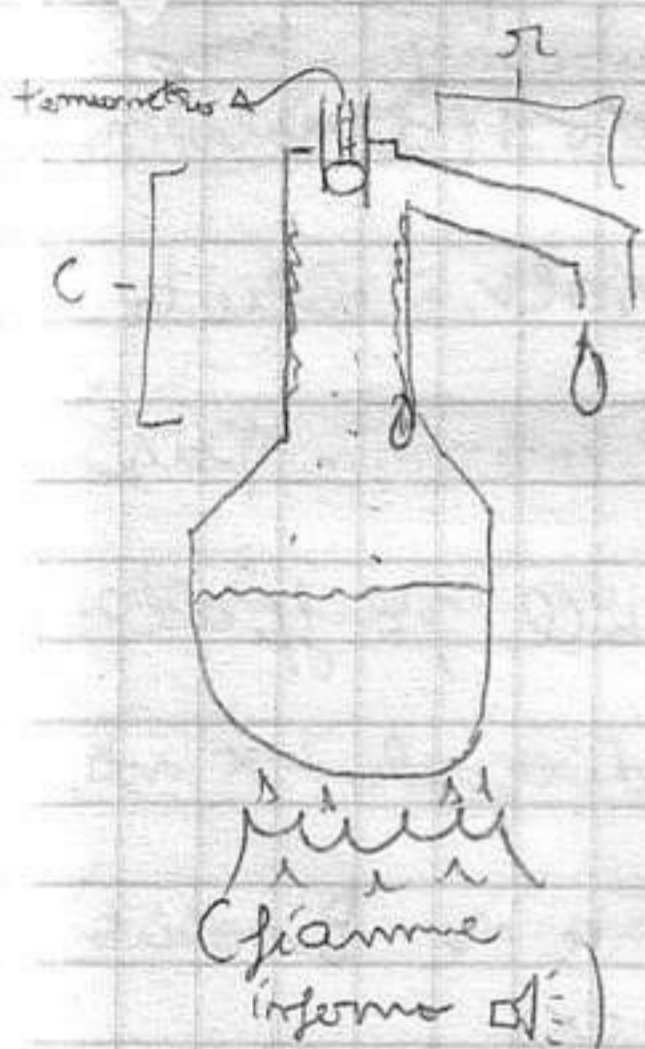
L'andamento
 arbitrario



Se, partendo da A aggiungiamo B, aumenta t e t_{eb} . Quale sarà com-
 posizione vapore! Segue legge di Raoult, ovvero t ricco del componente
 + volatile. Data una composizione \bar{x} , poiché $t = k$ nell'ebollizione, \bar{x}_v
 (composizione del vapore) è più vicino ad A. Ottengo una curva
 che rappresenta la composizione di vapore per t_{eb} . È un diagramma
di stato relativo alla miscela di 2 componenti; possono
 essere 3D (con T e pressione). Identifico 3 zone: L = zona sotto a
 curva t e non è stato aggregazione interna e LIQUIDO ($V = 2 - 1 +$
 (56) $1 = 2 \Rightarrow$ posso variare entro arbitrari \bar{x} e T); V = zona sopra

le due curve; sistema è in stato opp. di vapore (anche qui $V=2$),
 in \parallel ha 2 fasi contemporaneamente presenti tra loro ($V=1$).
 Consideriamo nell'isoterma \bar{T} 2 punti; $F \rightarrow V$ ha $T_F = T_V$, $X_V = X_F$ e
 $X_F = X_L$ per entrambi. Per cosa differiscono? Per QUANTITÀ RELATIVA
 delle 2 fasi (liq. e vapore). Z è liquido a composizione X_Z con q. di
 vapore è minima, mentre in C è liq. con comp. X_C , X_Z ma con tutto vapore
 e poco liquido (è opposto). Basta poco per avere solo uno stato + i
 punti nelle curve fanno rapporto di fase \leftrightarrow .

25/1/2005

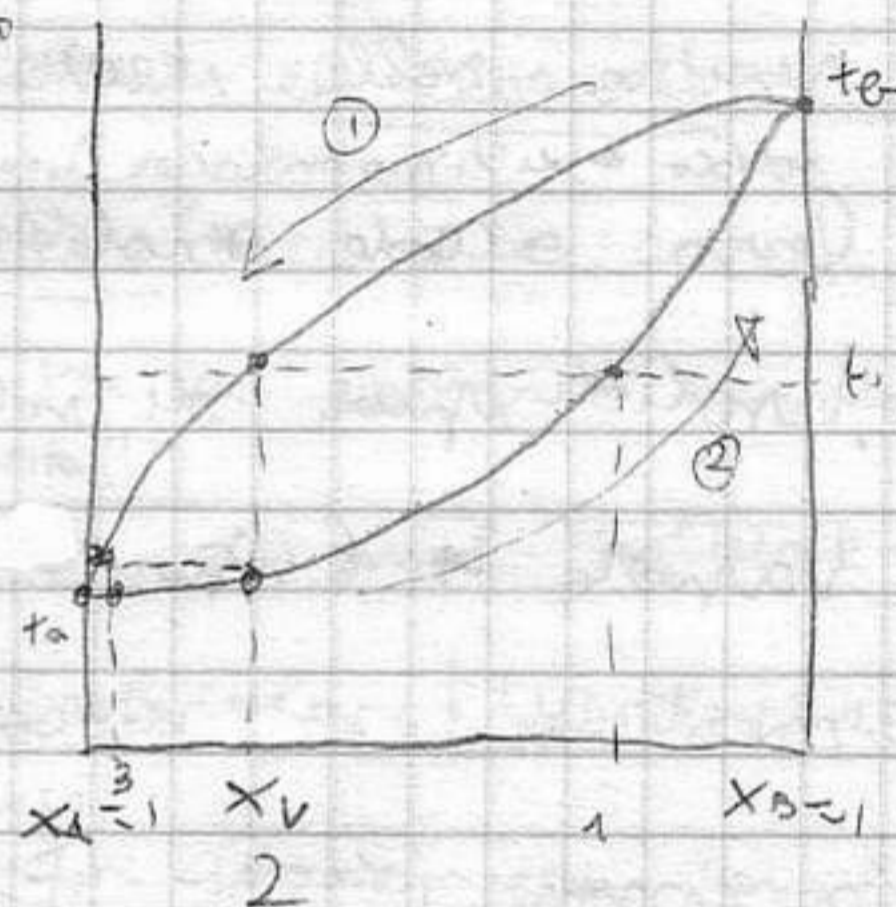


Procedimento di DISTILLAZIONE FRAZIONATA

(ex: H_2O e etanolo).

15% et; 85% H_2O

come separare le
 sostanze). Sollecito
 liquido e a t_1
 inizia a bollire



Si forma vapore + leggero che sale lungo il tubo. Tra pareti + frusto
 e colonne colono; raffreddamento si ricondensano e ha 2 \Rightarrow vapore
 è + ricco componente + volatile (etanolo). Forma goccia di composizione
 + ricca di etanolo; il più forte può muoversi (ricade), ma il sistema
 ha Q (dal fondo) \rightarrow goccia più acquosa Q e RICHIAZZATA e ha
 nuova composizione (3), ancora + ricco del comp. + volatile \rightarrow
 goccia di liquido. Comportamento lungo tutta C (colonna di dis-
 tillazione); ad una certa h si blocca colonna e si mette termo-
 metro \Rightarrow vapore si incanala lungo π (refrigerante raffredda [anche con
 serpentina di H_2O fredda])
 si fa ricca raffreddamento e condensazione e si fa coglie goccia

(57) di liquido. Alla fine si ha A puro. Procedo perché
 il vapore si avvicina di A, il liquido invece PERDE A.

Se troppo, la B pura rimasta nel recipiente evapora e si mescola con A evaporato. (è controllo tramite $T \rightarrow t_a +$ del vapore che parte è quello di A, quando $t \in I(t_a)$ distilla, x è $>$ onde componente - volatile evapora.

Usato anche ad ex x ottenere separazione componenti petrolio. Poiché miscele non seguono comportamenti ideali ci sono delle deviazioni [curve sperimentali comparate]

Soluzioni liquido - solido (liquido deve sciogliere solido, tramite ex. momento di dipolo forte \rightarrow legami ioni; non leg. covalenti e metallici)

H_2O è buon solvente x solidi con buona polarità, essendo piccola penetra nelle strutture 3D di molecole \rightarrow x separare solido (dissoluzione).
solido \rightarrow di tipo molecolare (H_2O) - ioni (NaCl)

Cosa accade analizzando la f di vapore di miscela con solv. e soluto.

I solidi puri di soluto hanno scorie \rightarrow a portare molecole in fase vapore $\rightarrow t_{vapore} \approx \varnothing$ a $t^\circ = 25^\circ$. Ex. pentolo gramma NaCl, difficilmente a $t = 25^\circ$ vedo dissolvimento. / Legge di Raoult dice che x vol.

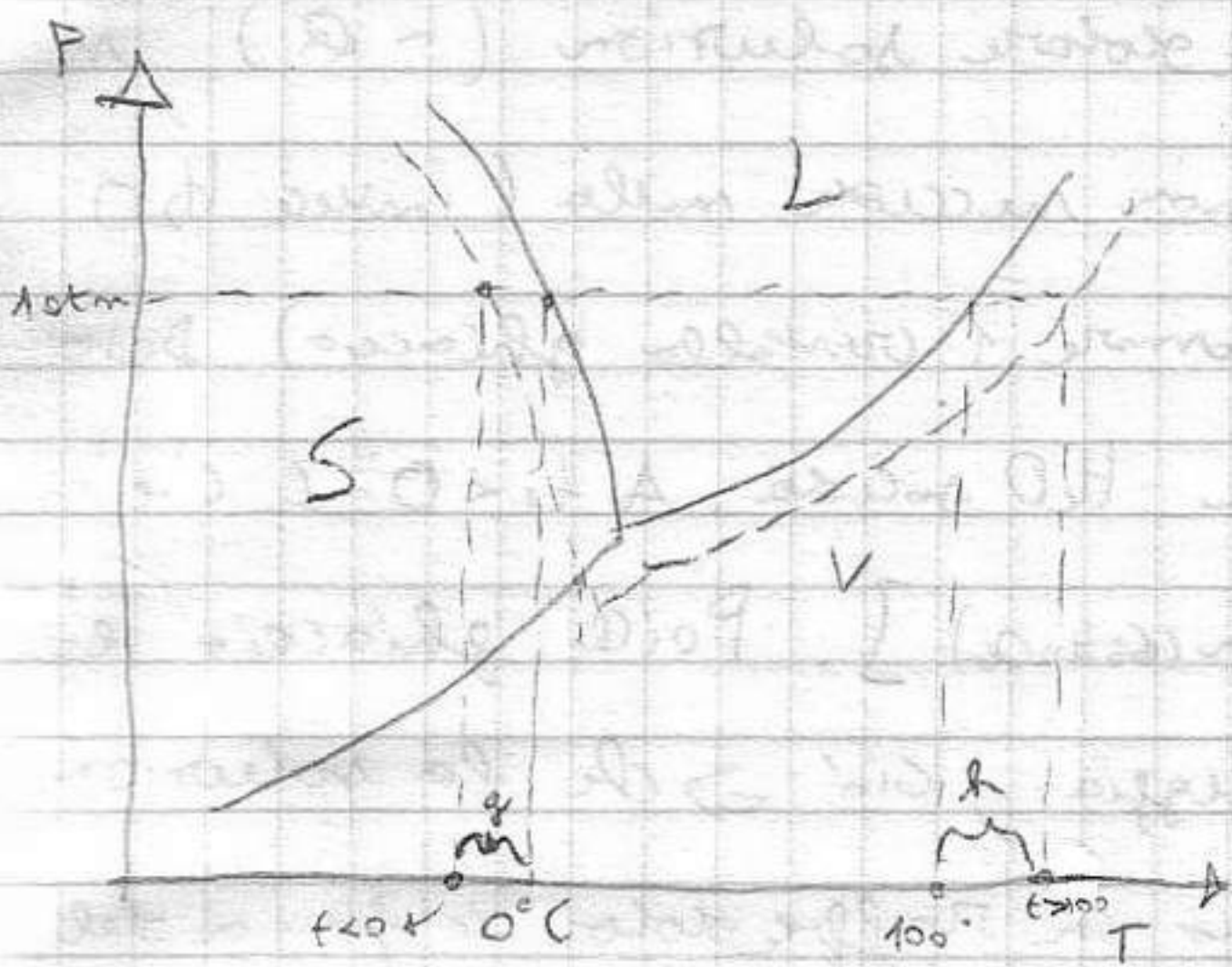
a comp. (oleo) - $P = P_A^\circ x_A + P_B^\circ x_B$. Supponendo A = solvente e B = soluto, poiché $P_B^\circ \approx \varnothing$ torr $\Rightarrow P = P_A^\circ x_A$. Poiché $x_A < 1$ (sempre), per le soluzioni contenenti soluto non volatile, $P < P_A^\circ$ \rightarrow vapore liquido puro;

la presenza di soluto $\downarrow P_A$; $P = P_A^\circ (1 - x_B)$ quindi $P = P_A^\circ - x_B P_A^\circ \rightarrow P_A^\circ - P = P_A^\circ x_B \rightarrow \frac{P_A^\circ - P}{P_A^\circ} = x_B$; e' altrettanto relativo di P e' PROPORTIONALE

alla frazione molare del soluto $\left[\frac{\Delta P}{P_A^\circ} = x_B \right]$ (Comportamento ideale) $\frac{x_B}{n_A + n_B} = \frac{q_B / P_F(B)}{q_B / P_F(B) + q_A / P_F(A)}$

Si può determinare sperimentalmente ΔP P_A° ed e' \approx (ma e' complicato) \rightarrow Ex. H_2O bolle a 100° a 760 torr, ma in soluzione a $100^\circ C$ a pressione INFERIORE \Rightarrow aumentare t . per arrivare t . ebbollizione ($H_2O + NaCl$ bolle a $t > 100$)

(presenza soluto abbassa t_{vapore})  (68)



Se c'è soluto, la curva mp
 (soluzione L e V (forzando ste' n'
 "poco soluto/molto solvente"
 considerano sol. molto diluite) è
 trascinata verso il basso di una
 quantità di $X_B \Rightarrow$ la nuova
 t_{eb} è aumentata: h è l'INCREMENTO
 temperatura risp. a liquido puro.

Si sposta verso il basso TUTTO è diagonale quindi DIMINUISCE la
 $t.$ di congelamento (g) $\rightarrow h$ e g prendono nome di PROPRIETÀ

COLLIGATIVE delle soluzioni [h = incremento della $t.$ ebullioscopica
 g = decremento della temperatura crioscopica]

Strett. connessi a P liquido. P.G. sono relative a comportamento
 ideale soluti; ogni n_i è controllata da $g_i \cong n$ di mol. solvente \rightarrow

A interazioni tra molecole solute \rightarrow comp. molecola è INDIPENDENTE
 (comp. simile al gas perfetto). Qui soluto si muove in maniera casuale
 e caotica in solvente.

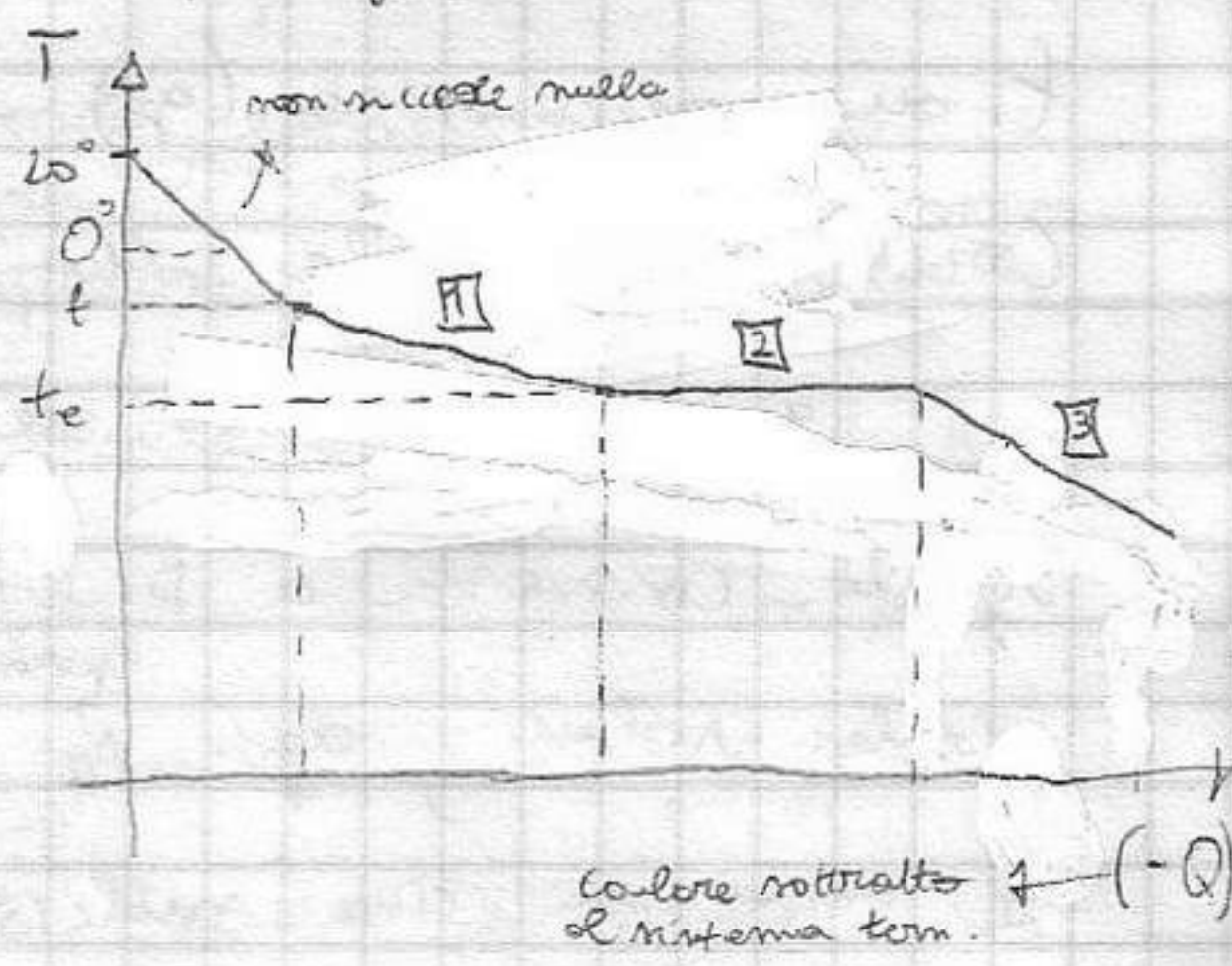
Si trova che h [ΔT ebullioscopico] = K_{eb} (costante ebullioscopica che
 dipende ESCLUSIVAMENTE da tipo solvente]. m [molalità soluto $\frac{n(sol)}{a(sol)}$]
 (Mole x soluti non volatili) ci fa colcolare e l'incremento della $t.$ a
 carico del liquido a corso di aggiunta soluto. Se ex $\Delta t_{eb} = 2,5^\circ$, $t_{eb} =$
 t_{eb} (liquido puro) $+ 2,5^\circ$. Ex H_2O , la nuova $t_{eb} = 100^\circ + 2,5^\circ = 102,5^\circ C$. Poichè
 C e K hanno stesso incremento, $2,5$ può essere sia C che K (si prende da t_{eb}).

Discorso analogo. per $t.$ congelamento. $g = \Delta t$ crioscopico = k_{cr} (cost.
 crioscopica del solvente ma è $\ll K_{eb}$) $\cdot m$ (molalità). $\Delta t_{cr} > 0$,
 ma ci si dice la DIMINUIZIONE $t.$, quindi si sottrae a t (congelamento liquido
 puro). Ex H_2O : $t_{cong. muta} = 0^\circ - 3^\circ = -3^\circ C$.



Iniziamo a raffreddare soluzione (-Q) in acqua a 0°C e non succede nulla (invece H₂O pura inizia a formare 1 cristallo ghiaccio). Devo rivedere x formare H₂O solida. A t₁ < 0°C c'è

formaggio [t₁ fornita da Δt_{cor} = K_{cor} · m (6H₂O₆)]. Poiché ghiaccio è + leggero liquido, ① cristallo galleggia; ciò ⇒ da la soluzione è + concentrata (m = $\frac{m_{sol}}{Q_{sol}}$). Non meno che raffreddato si forma del ghiaccio e si concentra sol e aumenta Δt_{cor} ⇒ t per formare altro ghiaccio si abbassa su t. Ho nel grafico



una retta inclinata I e non // (come in H₂O pura) → t congelamento è sempre + bassa.

Comportamento fino a [t_e] che corrisponde a concentrazione ben precisa. Qui soluzione è talmente concentrata che inizia a

deponere anche dei cristalli di soluto ⇒ si forma sia soluto che solvente solido; qui a q. solv. cristallizzati sono in poi e' = alla q solute e q solvente in soluzione (si formano soluto solido e solvente solido / mantenere costante concentrazione → CONCENTRAZIONE FUGA II) U (e quindi t_e = temperatura FUGA II). Quindi ho II raffreddamento costante e "quando ho tutti solidi" - continuano a raffreddarsi normalmente III)

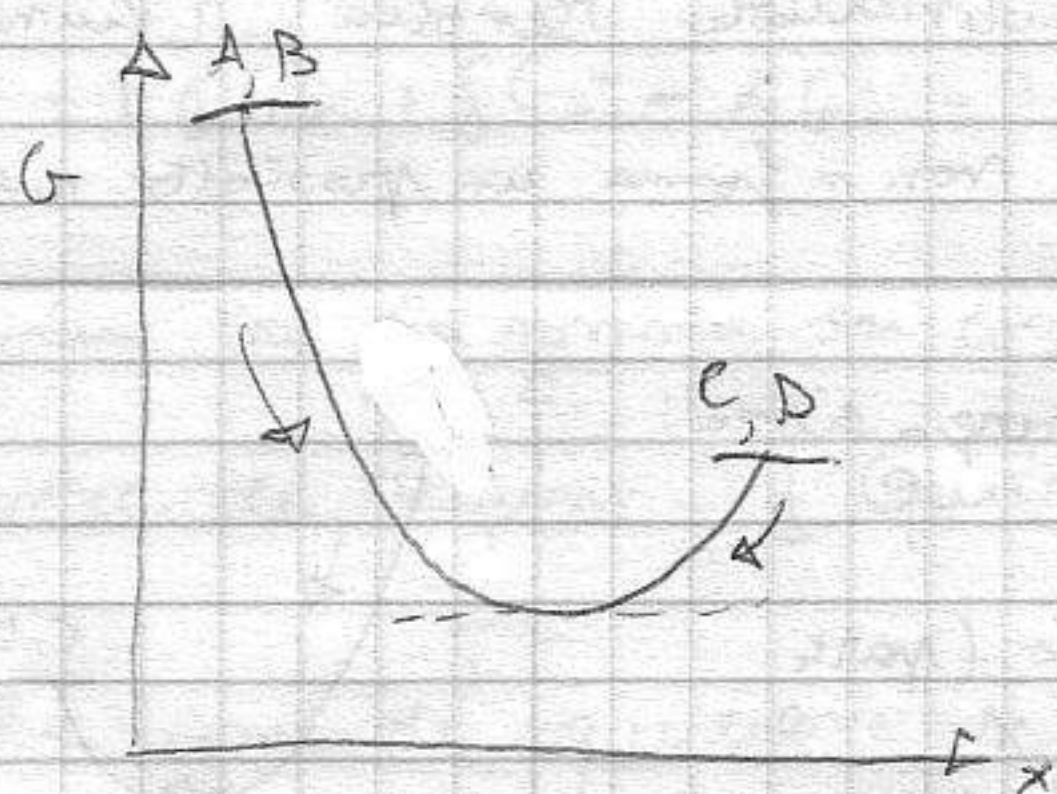
26-1-2005

[Δt_{cor} = K_{cor} · m; Δt_{cor} = K_{sol} · m; $\frac{\Delta P}{P^0} = X_B$] - per soluti non volatili e non elettroliti [K_{cor} ⊗ ex.]. Se ho + soluti, Δt_{cor} = K_{cor} (m₁ + m₂ + ...)
 Use le m di tutti i soluti → = $\frac{K_{cor}}{Q_{sol}}$ (m₁ + m₂ + ... + m_n)

60 EQUILIBRIO CHIMICO; studiamo come varia l'Entalpia di un

1 sistema e notiamo un comportamento. Dati A, B reagenti, C, D prodotti (4)

C'è reazione spontanea se $\Delta G < 0$. Osservando tragg. spinto / punto



si ha questa curva. Il minimo G a cui può giungere la tragg. Non m. ha ai prodotti, ma in un punto intermedio [cond. equilibrio $\frac{AB}{C, D}$] dove lo stato finale reazione è

posizione intermedia tra condizione reagenti e prodotti; le distribuzioni dei componenti dipende da x_{min} → qui la reazione non cambia più. ha Q reagenti e Q prodotti non cambia, ma c'è reazione contemporanea $A, B \rightarrow C, D$ e $C, D \rightarrow A, B$. Questa è situazione di EQUILIBRIO DINAMICO [c'è continuo passaggio di materia reagenti \rightleftharpoons prodotti e i flussi sono \rightarrow e opposti → non c'è modifica nella composizione delle reagenti]. Non c'è variazione a meno di un intervento esterno.

1 Una curva q mot va spontaneamente verso prodotto finale G_{min} - G_{prod} - ha E suff / da trasformazione reagenti in prodotti (processo continuo).

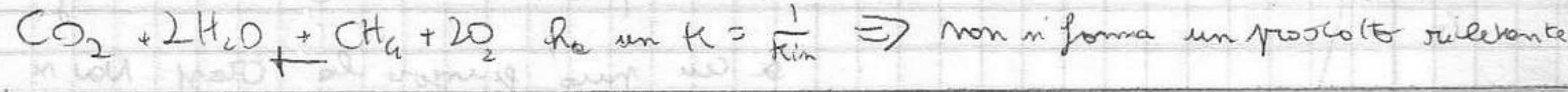
LIGHE DELLE MASSE: ad un certo t^* si ha la relazione gli



Ex: equilibrio omogeneo gassoso; k ($\approx k_c$; cioè f (concentrazioni))
 Si può considerare $\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^a \cdot P_B^b} = k_a$ (pressioni parziali). Se $k > 1$, c'è più prodotto che reagente, quindi il x_{min} è più vicino ai prodotti. Se $k \gg 1$ [$k \approx 1 \cdot 10^6$] la q. di reagenti è trascurabile rispetto alla Q. prodotti / Se $k \ll 1$ ($k \approx 1 \cdot 10^{-6}$) si forma una q. prodotti molto piccola ⇒ la reazione non ha formato quasi nessun prodotto ⇒ la reazione opposta. (6)

(da prod. a reag.) e molto favorita. Ex: combustione metano
 $[CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O]$. Equilibrio $K \gg \gg 1$ (è la liquori)

complete reaction, non siamo in grado di individuare reagenti. Quindi



27-1-2005

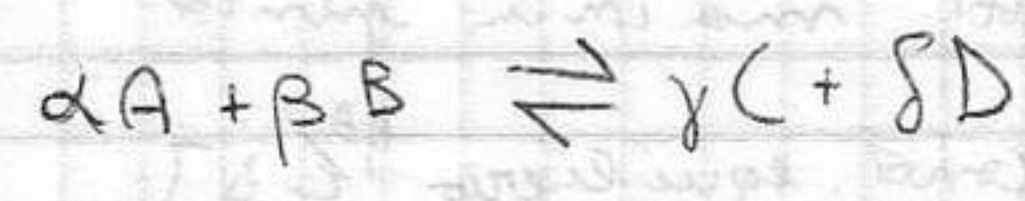
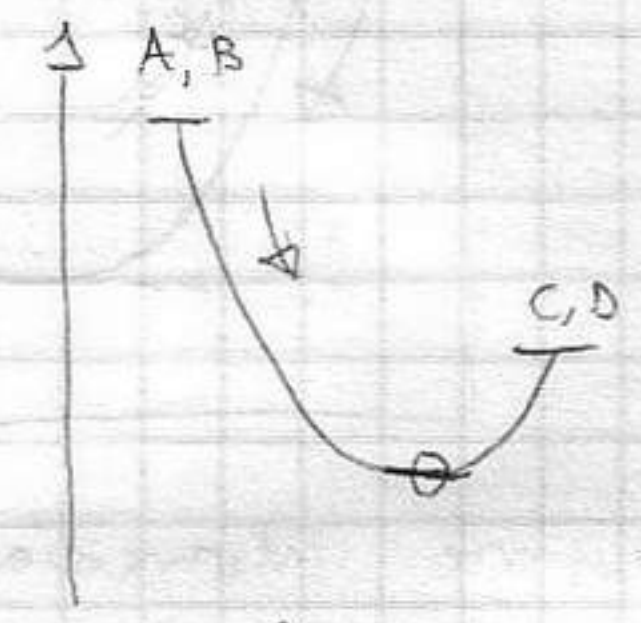


Diagramma energia libera:



Sistema evolve verso condizione equilibrio. (parte reagenti scompaiono x avere prodotti e viceversa) + par.

$\Rightarrow \alpha K$; / E_x : reazione omogenea gassosa (tutte le specie formano miscela in stato gassoso); X (una olet specie chimica (A), quando è sola in condizioni standard, determiniamo una \bar{G}_A° (non rappiamo le || di \bar{G}_A° , però).

Indichiamo con \bar{G}_A il valore G di A quando è presente insieme ad altri reagenti e prodotti. Quanto vale ΔG (nella trasformazione dello stato standard a condizioni di reazione) / $\Delta G_A = \bar{G}_A$ (nella situazione finale) - \bar{G}_A° . Come valutare ΔG ? Sappiamo che G si può esprimere in

$f(P, T) \Rightarrow dG = VdP - SdT$ (per derivare dG è legata a V. per derivare p - entropia per $\frac{1}{T}$). Nel processo la $T = \text{cost.}$, quindi $\Delta T = 0 \Rightarrow SdT = 0$.

Per un processo isoterma $dG = VdP$. Considerando specie gas o comp. ideale, $V = \frac{RT}{P}$ [$n = 1$ mole " \bar{G} " G relativo a 1 mole] quindi n' ha

$dG = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \Delta G_A = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$ (la var. e libera associata ad A che passa da cond. standard a portante in miscela di reazione.

Quindi $\Delta G_B = RT \ln \frac{P_B}{P_B^\circ}$; $\Delta G_C = RT \ln \frac{P_C}{P_C^\circ}$... $\Delta G_u = RT \ln \frac{P_u}{P_u^\circ}$, var. associate alle specie chimiche (ex. 4). Quanto vale ΔG reazione?

Perché $\Delta G_A = \bar{G}_A - \bar{G}_A^\circ$, esprimendo n' ha $\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$. Conv. α moli, $\alpha \bar{G}_A = \alpha \bar{G}_A^\circ + \alpha RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$ (G x le α moli di A presenti nel sistema di reazione). Quindi il contenuto di G di A nella miscela è

la stessa espressione per le sostanze B, C, D (ex: $\beta \bar{G}_B = \beta \bar{G}_B^\circ + \beta RT \ln \frac{P_B}{P_B^\circ}$).
 (62) Use i valori di G x le 4 sostanze.

$$\Delta G_{\text{complicita reazione}} = G_{\text{prodotti}} \left[\gamma \bar{G}_C + \gamma RT \ln \frac{P_C}{P_C^\circ} + \delta \bar{G}_D + \delta RT \ln \frac{P_D}{P_D^\circ} \right] -$$

$$+ G_{\text{reagenti}} \left[\alpha \bar{G}_A + \alpha RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} + \beta \bar{G}_B + \beta RT \ln \frac{P_B}{P_B^\circ} \right], \text{ quindi moltiplicando}$$

$$\Delta G = \left(\gamma \bar{G}_C + \delta \bar{G}_D + \alpha \bar{G}_A + \beta \bar{G}_B \right) + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} \cdot \left(\frac{1}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \quad [\text{sigma} =$$

diff. tra la somma dei coeff. stechiometrici dei prodotti meno la somma dei coeff. stech. dei reagenti] quindi $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} \cdot \left(\frac{1}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \right)$

Si ha cond. di equilibrio se $\Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

Essendo tutte q. costanti, $\ln(\dots)$ è chiamata K_p° , ovvero costante termostatica in funzione delle pressioni parziali delle specie chimiche.

L'espansione del \ln è Δ DIMENSIONALE $\rightarrow K_p^\circ$ è adim., quindi $K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$.
 K_p° differiscono solo per $\left(\frac{1}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i}$, ma sono numericamente identici. $\Delta G = 0 \Rightarrow$ rapporto cost. rimane legge delle masse.

Analogamente si afferma che la stessa espansione in f. (concentrazioni) (sono concentrazioni molar.) $K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$ deriva dalla stessa espansione

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} \rightarrow \text{applicate leggi gas perfetti } P_A = \frac{n_A RT}{V} = \frac{[A] RT}{[A]}$$

Sostituendo in K_p , si ha propria

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{[C]^\gamma (RT)^\gamma \cdot [D]^\delta (RT)^\delta}{[A]^\alpha (RT)^\alpha \cdot [B]^\beta (RT)^\beta} = (RT)^{\sum \nu_i} K_c$$

nel caso di $\sum \nu_i = 0$

[Somma coeff. stech. prodotti = a reagenti] $\Rightarrow K_p = K_c$

Riassumendo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} \quad \text{se sono in equilibrio,}$$

$\Delta G = 0$ quindi $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$. In ogni momento reazione ha

$$\Delta G = -RT \ln K_p - RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

qui K_p parziale di equilibrio \rightarrow se $\Delta G = 0$ non identici

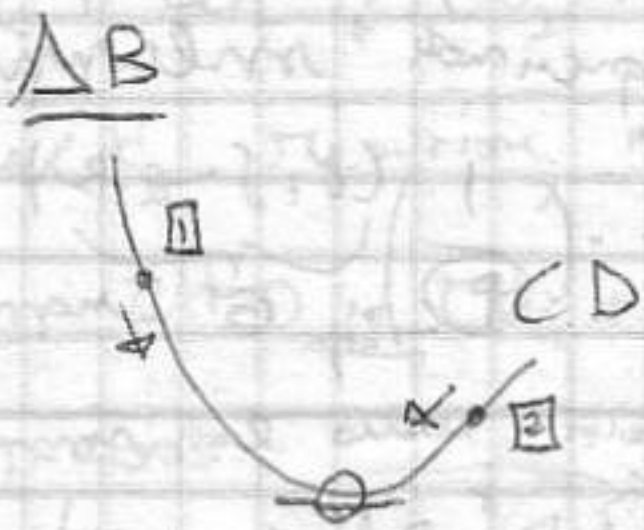
in qualsiasi momento, quando ho trans. spontanea! Se $\Delta G < 0$, quindi quando

$\Delta G < 0$, questo rapporto è il QUOTIENTE DI REAZIONE $[Q_p]$. Ciò \Rightarrow

$$-RT \ln K_p + RT \ln Q < 0 \Rightarrow -\ln K_p < -\ln Q \Rightarrow Q < K_p \rightarrow \text{arriva trans.}$$

spontanea \rightarrow porta a consumo reagenti e trans. prodotti. [Se $Q_p > K_p$ ha processo inverso].

Dal grafico:



Se sono in I, proclino $\rightarrow a \rightarrow -$; se sono in II, proclino $\rightarrow a \rightarrow +$. Se $Q_p = K_p$ sono in σ .

Quando Δ proclino in cond. iniziali, sicuramente c'è I; a vicenda ha II o lo tiene conto di Q_p .

Una reazione chimica all'equilibrio mantiene

inalterata composizione a meno di un intervento esterno; di che tipo?

Ex sono appioppo o togliere i delle specie chimiche; posso applicare ΔP (con ΔV); altro equilibrio. Il sistema reagisce a variazione ^{"artificia"} ripristinando la cond.

di equilibrio (tornare a K_p). Poiché $Q = \frac{\text{conc. prod}}{\text{conc. reag.}}$; aumentando Q reagenti

il sistema \rightarrow a produrre altri prodotti (è EQUILIBRIO DINAMICO) \Rightarrow sistema

si OPpone alla variazione fornita dall'esterno \rightarrow PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO

MOBILE (o di LE CHATELIER). Posso modificare cond. equilibrio con ΔT ;

di tipo di influenza ha! Sappiamo che $\Delta G^\circ = -RT \ln k$ (cond. eq. a

T cost.). Sappiamo che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \rightarrow -RT \ln k = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Div.

per $-RT$ ho $\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$. Derivando rispetto alla temperatura, si

ha che $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ \rightarrow EQUAZIONE DI VAN'T HOFF (Coeff. angolare della retta con la curva - ΔH° è decrescita)

Se $m < 0$, k dimm. all'aumentare della T e viceversa. Segno decrescita di

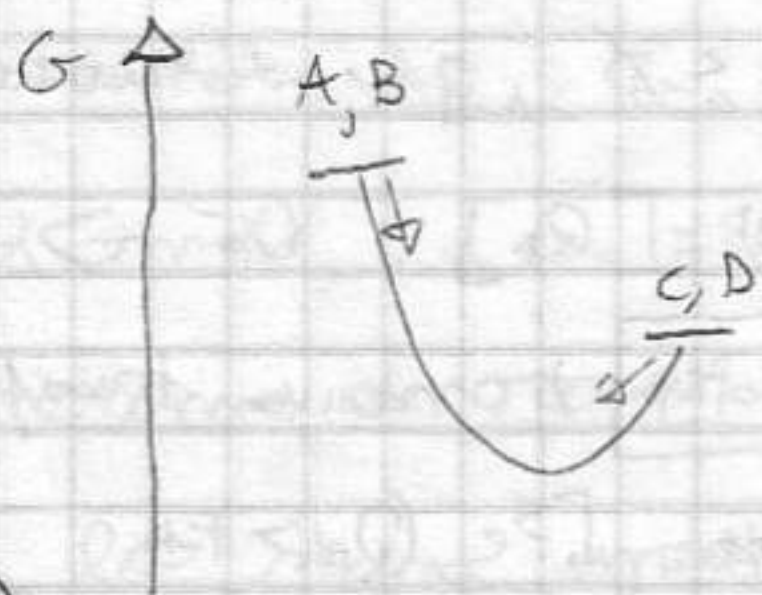
repr. (ΔH). Quindi $\Delta H^\circ < 0 \rightarrow$ esotermica (produce calore) \rightarrow

aumentando T la k scende. Se vogliamo favorire produzione prodotti

dobbiamo diminuire T (e viceversa)

28-1-2005 (Kedi XII ex.)

31-1-2003



Importante scrivere l'equazione reazione: $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons$

$\gamma C + \delta D$. [non sono invertibili \Rightarrow conoscere condizioni

iniziali e finali]. Quindi qui ho $K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$

e quindi la reazione inversa avviene:

termini invertiti. A presunzione la gestione mantengo

struttura,

- Per [reazioni omogenee gasose] solitamente chiamiamo $k_p = k_c (RT)^{\sigma}$

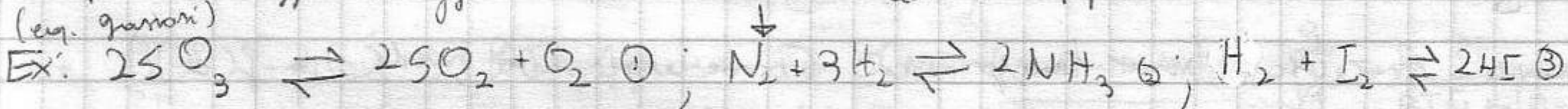
- // [" " liquida] hanno solo eff. k_c

k_p si può esprimere secondo le pressioni parziali: $k_p = \frac{P_c \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$ in compo,

tant'è che $P_i = P_T \cdot X_i$ (pressione che avrebbe il gas se solo occupasse il recipiente) e quindi $k_p = \frac{P_T^{\delta} \cdot X_D^{\delta} \cdot P_T^{\alpha} \cdot X_A^{\alpha}}{P_T^{\alpha} \cdot X_A^{\alpha} \cdot P_T^{\beta} \cdot X_B^{\beta}}$ e quindi

$P^{\sigma} \frac{X_D^{\delta} \cdot X_A^{\alpha}}{X_A^{\alpha} \cdot X_B^{\beta}}$ mantenendo T costante, varia P^{σ} (sigmo è la summa σ) + vale

sempre la legge che afferma che il sistema tende ad opporsi alla variazione.



① $k_p = \frac{X_{SO_2}^2 \cdot X_{O_2} \cdot P}{X_{SO_3}^2} ;$ ② $k_p = \frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3} \cdot P^{-2}$; ③ $k_p = \frac{X_{HI}^2}{X_{H_2} \cdot X_{I_2}} \cdot P^{0+1}$

- ① $\Delta > 0$, con $P \uparrow$ come reagisce sistema ad aumento pressione (cdx: raddoppio)!
L'altro termine deve diminuire $\Rightarrow \uparrow$ den. e \downarrow num \rightarrow reagente prevalente

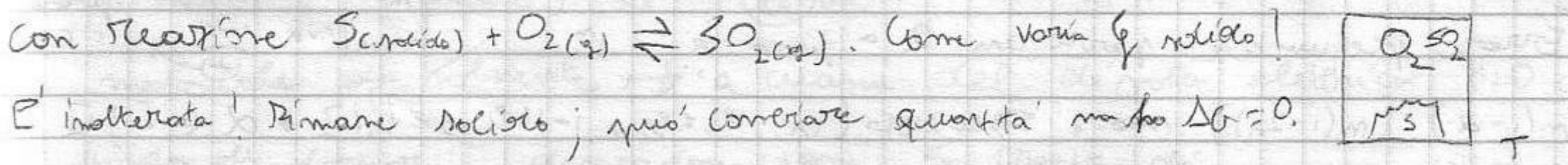
sostituire parte dei reagenti \Rightarrow $[\sigma > 0] \rightarrow$ con $P \uparrow$ si riformano REAGENTI
(sistema si deve opporre, e l'unico modo è diminuire le particelle [non compiono] ricorrendo reagenti)

- ② $[\sigma < 0] \rightarrow$ con $P \uparrow$ per mantenere k_c si devono avere più PRODOTTI

- ③ $[\sigma = 0] \Rightarrow$ è espansione e indipendente da $P \rightarrow$ la composizione dell'equilibrio non varia

[EQUILIBRI ETEROGENI] $\sigma = (3-4)$

Se un elemento è in stato opp. \leftrightarrow , ex: recipiente a T costante con S



O_2	SO_2
num	den

\rightarrow Componenti \leftrightarrow non appaiono in espressione Q e ΔG . Di conseguenza $k_c = \frac{[SO_2]}{[O_2]}$ \rightarrow (solo reattori o prodotti omogeneamente) \Rightarrow in questi equilibri non si devono considerare le reattori eterogenee (ex. solido).
(Vedi ΔV ex)

Come si può ottenere $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$? Si chiamano DISSOCIAZIONI

1) $SO_2 + CH_2 \rightleftharpoons SO_2CH_2$ (gassoso): si trovano tutte le specie chimiche in fase gassosa; dissociazione: formazione di componenti diversi a partire da un unico componente)

Trova: insolto da T elevate \rightarrow sostanza si dissocia in particelle + piccole
 Allevando T si si forma sostanza indissociata [] onde dissociazione se

tipo $H_2 \rightleftharpoons 2H$; a $t=25^\circ$ $K \ll 10^{-6}$ invece aumentando T, a circa 2000 gradi il processo ha una certa entità [Definiamo quindi dall'eq. per $K_p = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}}$

Si può spiegare in termini della dissociazione, cioè il grado di DISSOCIAZIONE (percentuale di mole di mole chimica trasformate nei prodotti)

[α] $\rightarrow \alpha = n(\text{REAGENTE})$ dissociate / $n(\text{REAGENTE})$ allo stato iniziale iniziale
 quante molecole si sono trasformate. Come esprimere modi in $f(\alpha)$

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
i	m	0	0
	$m(1-\alpha)$	$m\alpha$	$m\alpha$

Dopo un certo processo ho dissociazione; $n(\text{dissociate}) = \alpha n(\text{iniziale}) \Rightarrow n(PCl_5)_{\text{sim}} = m\alpha$; quelle rimanenti sono $n(PCl_5)_{\text{de}} = m(1-\alpha)$. Da $m\alpha$

dissociate ho $m\alpha PCl_3$ e $m\alpha Cl_2 \rightarrow$ tra loro set $K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$

$$\frac{\left(\frac{m\alpha}{V}\right) \left(\frac{m\alpha}{V}\right)}{\left(\frac{m-m\alpha}{V}\right)} = \frac{m}{V} \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

per collocare anche K_p (avendo le frazioni molarie)

$$X_{Cl_2} = X_{PCl_3} = \frac{m\alpha}{m} \rightarrow n_{T} = m - m\alpha + m\alpha + m\alpha = m + m\alpha$$

$$= \frac{m\alpha}{m + m\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

non dipende da m ; $X_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \rightarrow K_p = P \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = P \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$

$$= K_p = P \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

[nella dissociazione $\alpha \geq 0 + \alpha < 1$, non può

1; non può molecola dissociarsi e generare + prodotti]

E α quando c.s. prodotti \leftrightarrow reagenti]

Ex: si ha $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$, $\alpha = \frac{n_{diss}}{n_{iniz}}$

	SO_3	SO_2	O_2
i	m	-	-
	$m-m\alpha$	$m\alpha$	$\frac{m\alpha}{2}$

presto i c.s.

[Errore frequente è porre un 2 a fianco di α in

$m(1-\alpha)$ [$m(1-2\alpha)$] ma è SBALDITO (ex: $\alpha=0.5 \rightarrow 1-1.0 = -0.5$ - !!) $\rightarrow \alpha \in [0, 1]$

In generale per una dissociazione $A \rightleftharpoons bB + cC + dD \dots$ il $n(\text{equilibrio})_T =$

$n(1-\alpha) + m\alpha b + m\alpha c + \dots$, quindi $m - m\alpha + m\alpha [b+c+d \dots]$

(quindi $m - m\alpha + V m\alpha \rightarrow m + m\alpha(V-1) = m[1 + \alpha(V-1)]$)

1-2-2005

⊗ avere dim. gassosa si misura sperimentalmente la α di un gas

Sappiamo che per i gas vale $PV = nRT$ quindi $PV = \frac{q}{PF} RT$; mettendola in evidenza si ha $\frac{q}{V} = \frac{P \cdot PF}{RT}$ = densità teorica (d che avrebbe in gas si summarebbe assolutamente inalterata nelle condizioni considerate)

Supponiamo ad ex. su avere $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ di subire una dissociazione termica; se ha n moli, ha ed $n_T = n + n \alpha$ (all'eq.). Se $\alpha > 0$ ha $n > n_T$ di particelle gassose. \rightarrow in un litro V ha $> n$ particelle. [nel caso + generale $n_T = n [1 + \alpha(D-1)]$].

Se misuriamo sperimentalmente α , lo che $\alpha = \frac{P'V'}{n_T RT}$ (montergo isotermo e isoboro) (e' + difficile calcolarlo in P + misurando variazioni di volume); quindi $PV = n [1 + \alpha(D-1)] RT$

$\rightarrow \frac{q}{PF} [1 + \alpha(D-1)] RT$ per cui la densità (misurata) = $\frac{q}{V'} = \frac{P \cdot PF}{RT [1 + \alpha(D-1)]}$

Il rapporto $\frac{dT}{dSP} = \frac{P \cdot PF}{RT} \cdot \frac{RT [1 + \alpha(D-1)]}{P \cdot PF} \rightarrow \frac{dT}{dSP} = 1 + \alpha(D-1)$; per cui

in evidenza α ha $dT = dSP + \alpha dSP (D-1)$ ha che $\alpha = \frac{dT - dSP}{dSP(D-1)}$

[modo usato + calcolare sperimentalmente α].

Caso particolare dissociazione di α ha quando c'è un solvente liquido (ex H_2O) e soluto. Ex $C_6H_{12}O_6$ sciolto in H_2O . (non solo si spiega la struttura cristallina del soluto solido, ma anche i costituenti atomici del soluto)

Si formano IONI. Se ΔB è soluto in H_2O , l'acqua può rompere la struttura e può separare i costituenti in ioni: $\Delta B \rightleftharpoons A^+ + B^-$ (acqua stabilizza ioni all'interno struttura a causa dell'elevato mom. dipolo; si dice una forte solvatazione [circostata da molecole di H_2O che lo circondano invece rispetto al mondo circostante]).



n molecole di solvente \rightarrow a causa del dipolo elettrico H_2O si fa presto di formare e disperdere ioni. Si tratta di:

- DISSOCIAZIONE quando le componenti solute ERA già PRESENTE ed solute con una separazione di cariche [ex: $NaCl$, legone ionico]
- quando la sostanza iniziale non è preesistente [ex $H-Cl$ - legone covalente, piccola parte elettronica, disciolto in H_2O si ha la

Separazione di ioni $H-Cl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ in tra ionizzazione. Si chiama
 eterolitica della molecola dei legami; i due elettroni che formano il legame
 andranno solo nell'anione.

H^+ è atomo che ha ceduto elettrone; c'è il vero protone. \Rightarrow da solo
 dentro a solvente; c'è ELEVISSIMO CAMPO ELETTRICO; questa specie chimica
 ha FORTE TENDENZA \rightarrow reagire IMMEDIATAMENTE con H_2O e forma un legame

covalente [un altro leg. stativo con don. azieno] per formare H_3O^+ [ione IDROONIO o
 OSSONIO: $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$] \Rightarrow nome corretto $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$, ma
 $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (ione H^+ in acqua non esiste \rightarrow forma legame
 covalente con H_2O , tra atomo O che forma legame stativo con H^+). Si

possono avere 2 situazioni:

Una specie chimica AB disciolta COMPLETAMENTE in H_2O può dare:

1 - DISSOCIAZIONE PARZIALE (contiene contemporaneamente 3 specie): è presente sia la
 specie chimica non dissociata ma sciolta e gli ioni che si formano a causa azione H_2O

2 - DISSOCIAZIONE TOTALE (tutto CD) sciolto in H_2O è completamente dissociato negli
 ioni che lo costituiscono: $CD \rightarrow C^+ + D^-$

Si parlerà di ELETTROLITI, almeno dopo la formazione di specie chimiche
 cariche, quindi sono in grado di condurre energia elettrica.

(1 - elettroliti deboli / parziale dissociazione | 2 - elettroliti forti (diss. totale))

- 1 "2" sono: TUTTI I SALI (ex NaCl - elemento poco elettronegativo con el. molto
 elettronegativo, anche $CaCO_3 \dots$); gli ACIDI e le BASI ($HCl, H_2SO_4, HClO_4$
 $\dots HNO_3$); IDROSSIDI BASICI ($NaOH, Ca(OH)_2, Al(OH)_3$)

- 1 "1" sono: particolari composti ex IDRACIDI ($HCN, CH_3COOH, NH_3, HCOOH$)

Per 1 valgono tutte le regole di dissociazione; ma mentre nella dissociazione
 possono avere specie neutre, qui no (ex: $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$;

però det. una $K_c = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$; il H_2O NON NE FA PARTE (è solvente,

ma anche dove si muovono gli ioni). Si può esprimere $K_c = K(a)$

$$k_c = \frac{\frac{m\alpha}{V} \cdot \frac{m\alpha}{V}}{\frac{m(1-\alpha)}{V}} = \boxed{\frac{m}{V}} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \begin{matrix} \text{L(Ca)} \\ \text{CONCENTRAZIONE; Concentrazione iniziale; sono} \\ \text{ANALITICA} \end{matrix}$$

le moli di soluto disciolte

all'interno di un certa V di soluzione; rappresenta la composizione iniziale (teoricamente) prima della dissociazione.

Si può avere dissociazione ed ogni elettrolita. Qual è l'impatto della sua presenza? - (c'è AUMENTO moli chimiche disciolte in soluzione. Aumenta

n. particelle osmose \Rightarrow influenza le PROPRIETÀ COLLAGATIVE che - per soluti elettroliti non volatili - devono tenere conto anche dell'eventuale dissociazione \rightarrow le equazioni

Vengono modificate in f(eventuale dissociazione) $\Rightarrow \Delta T_{os} = \frac{k_{os}}{Q_{(sol)}} \cdot (n_T) + c \cdot \text{osmose } n[1 + \alpha(v-1)]$

quando anche m. deboli dissociazione (e alterazione). 3 casi.

- $\alpha = 0$: Soluti NON volatili NON elettrolita
- $\alpha = 1$: Dissociazione completa in ioni che lo costituiscono. soluti NON volatili elettrolita FORTE,
- $0 < \alpha < 1$: Soluti NON volatili ELETTROLITA DEBOLE

(α dipende dal n. di particelle, non dal tipo \Rightarrow ex. sulle strutture m. preferisce il SALE (el. FORTE) di posto ad altri soluti a effetto $>$ m. abbassamento T_{os})

(vedi XIV)