

# Chimica: le basi da cui partire

## ① BILANCIARE LE REAZIONI

→ rapporto in mol. (COEFF. STECHIOMETRICI)

→ reagente limitante

→ resa / rendimento di una reazione

$$\eta = \frac{\text{mol ottenute}}{\text{mol teor. ott.}} \times 100 = \frac{m(\text{g}) \text{ OTTENUTA}}{m(\text{g}) \text{ Teor. ottenib.}} \times 100$$

→ purezza del reagente (percentuale)

## ② FORMULE CHIMICHE

→ formula minima (MINIMO RAPPORTO INTERO)

→ formula molecolare (MULTIPLO INTERO o  $\uparrow$ )

### → LEWIS

#### + TEORIA VSEPR

→ riconoscimento atomo centrale (MAI H e F, RARO O)

→ la stechiometria aiuta (singoli)

→ gli ALOGENI non si trovano al centro a meno che siano legati ad O o con atomi più elettronegativi:

→ A. CENTRALE (di solito) MENO ELETRONEGATIVO e/o MINORE energia ionizzazione

→ Comerzione tramite  $e^-$  di valenza per formare MAX numero di legami anche con ECCITAZIONE

→ TENDENZA A COMPLETARE LIVELLO ESTERNO ←

(ci sono sempre eccezioni: + attenzione PARAMAGNETICI)

# ③ STRUTTURE e INTERAZIONI

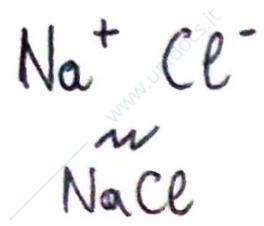
LEGAME CHIMICO

→ COVALENTE: tra NON-METALLI

atomi condividono <sup>(o più)</sup> una coppia el.



può essere APOLARE o POLARE, dipende dalla DIFFERENZA di ELETRONEGATIVITÀ



IONICO: tra METALLI e NON METALLI  
matrice ELETTROSTATICA

forze COULOMBIANE tra CATIONI e ANIONI  
elevata DIFFERENZA di ELETRONEGATIVITÀ



METALLICO: METALLI

e di valenza liberi all'interno di una STRUTTURA ORDINATA costituita da ioni +

INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

• IDROGENO H → F, O, N

• DIPOLO - DIPOLO

• DIPOLO - DIPOLO INDOTTO

• LONDON (uniche delle APOLARI)

POLARIZZABILITÀ

tendenza di un atomo - molecola a modificare la nube elettronica in presenza di una carica elettrica

# GAS

ideali →  $P$  bassa ( $\leq 1 \text{ atm}$ )  
 $T$  alta ( $T > T_{cia}$ )  
 $\frac{V_{PARTICELLE}}{V_{RECIPIENTE}} \ll 1$  (volume part. TRASCURABILI)

$E_{TOT} = E_{CIN} + E_{\text{INT}}^{\text{TOT}}$   $\leftarrow$  le particelle sono COMPLETAMENTE INDIPENDENTI  
 interazioni trascurabili

→ occupano TUTTO LO SPAZIO A DISPOSIZIONE  
 →  $E_{TOT} = U =$  energia interna dipende solo da  $T$

$$P \times V = n \times R \times T$$

atm	L	mol	0,082	K
$N/m^2 \rightarrow J \cdot m^3$		mol	8,3143	K
↓	↓	↓	↓	↓
1 atm	$\frac{J}{mol}$	1 mol	0,082	273 K

$V_{molare}$ :  $V_m = \frac{RT}{P} = \boxed{22,4 \text{ L/mol}}$

conversioni:

$1 \text{ ATM} = 101325 \text{ N/m}^2 = 1,0013 \text{ bar} = 760 \text{ torr} = \text{mm Hg}$

$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

$K = ^\circ C + 273,15$

PRINCIPIO di Avogadro: Volumi uguali di GAS IDEALI contengono lo stesso n di mol. **LEGGÈ DI COMBINAZIONE DEI VOLUMI**

FRAZIONE MOLARE: concentrazione di un componente di una miscela come **RAPPORTO 1. MOL**

$$\chi_i = \frac{n \text{ mol. parz.}}{n \text{ mol. total.}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

LEGGÈ DI DALTON:  $P_{\text{TOT}}$  di una miscela di GAS IDEALI è la somma delle  $P_{\text{PARZ}}$  di componenti

$P_{\text{PARZ}}$ :  $P_i$  pressione che l'intero componente eserciterebbe occupando da solo quel  $V$  a quella  $T$

$$\sum_i P_i = P_{\text{TOT}} = \frac{n_{\text{TOT}} \times R \times T}{V} \qquad \frac{P_i}{P_{\text{TOT}}} = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} = \chi_i$$

# TERMO DINAMICA

PRINCIPI...

1PT: conservazione energia  $\Delta U = Q + L$

H: energia trasferita al / dal sistema in trasformazioni a P costante  $H = U + PV$

$$\Delta H = Q_p$$

$\Delta H < 0$  endotermica  $\Delta H > 0$  esotermica

Legge di

Hess:  $\Delta H^\circ_{\text{REAZ}}$ : entalpia STANDARD reazione

1 bar, 298,15 K

↳ FUNZIONE DI STATO quindi

$$\Delta H^\circ_{\text{REAZ}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{F}} \text{ PRODOTTI} - \sum \Delta H^\circ_{\text{F}} \text{ REAGENTI}$$

$\Delta H^\circ_{\text{F}}$  di un elemento nel proprio stato STANDARD = 0  
a qualsiasi T. U.M. = kJ/mol

$$\Delta H^\circ_{\text{REAZ}} = \sum E \text{ legami rotti} - \sum E \text{ legami formati}$$

CALORIMETRIA: CAPACITÀ TERMICA:  $C = Q/\Delta T$  [J/K]

$C_{\text{TS}}$ : calore specifico:  $C/m \Rightarrow$   $Q = C_s \cdot m \cdot \Delta T$  [J/(kg·K)]

$C_{\text{TM}}$ : cap. term MOLARE:  $C_m = C_s \cdot M_{\text{mol}}$  [J/mol·K]

(innalzare di 1°C (o K) 1  $\frac{C_s}{M}$  g/mole di sostanza)

2 PT: Il disordine dell'universo è in aumento

ENTROPIA  $S$ : dispersione di energia e materia

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{s}} + \Delta S_{\text{a}}$$

PROCESSO SPONTANEO  $\rightarrow$  IRREVERSIBILE  $\rightarrow \Delta S_{\text{tot}} >>$

$\downarrow$   
porta verso stati: più probabili.

3 PT: (equazione di Boltzmann):  $S = 0$  entropia nulla solo per CRISTALLO PERFETTO ALLO 0 ASSOLUTO K

$S^\circ$ : entropia molare standard: 1 el. o comp. nello stato fisico in cui esiste ad 1 bar e a 298 K, sono espressi in  $[\text{J/K} \cdot \text{mol}]$

$\Delta S = \frac{Q_{\text{REV}}}{T}$ : calore reversibile / temperatura a cui è fornito

ENERGIA LIBERA DI GIBBS:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (funzione di stato)

per trasformazioni a  $P$  e  $T$  costanti

• competizione tra effetto ENERGETICO e PROBABILISTICO

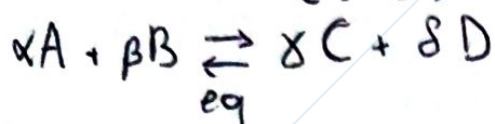
$\Delta G < 0$  SPONTANEO

$\Delta G_f^\circ$ : variazione di energia libera alla formazione di 1 mol di elemento o composto nello stato fisico in cui esiste a 1 bar e 298 K  $[\text{kJ/mol}]$

# EQUILIBRIO

- velocità diretta e inversa sono uguali, non si modificano cambiando le prop. MACRO

- $K_{eq} = \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^a [B]^b} \rightarrow$  dipende solo da REAZIONE e TEMPERATURA



nell'espansione compressione solo element: allo stato GAS

- Q ha espressione identica a  $K_p$  ma si calcola in qualunque momento della reazione

$$\begin{aligned} \Delta G_{reaz}^{\circ}(T) &= \Delta H_{reaz}^{\circ} - T \Delta S_{reaz}^{\circ} \\ &= -RT \ln K_{eq} \text{ (all'equilibrio)} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{reaz} = \Delta G_{reaz}^{\circ} + RT \ln Q = RT \ln (Q/K_{eq}) \text{ lontano dall'eq}$$

$$\ln K_{eq} \propto \frac{1}{T} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

equazione di van't Hoff  $\rightarrow$  calcolare K al variare di T

$$\ln \frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# meccanismo e velocità ← CINETICA

di reazione  
↳ Istantanee  
↳ Lente  
↳ Lentissime

solo SPERIMENTALE

← VELOCITÀ →

$$\text{REAGENTI} = - \Delta[A] / \Delta t$$

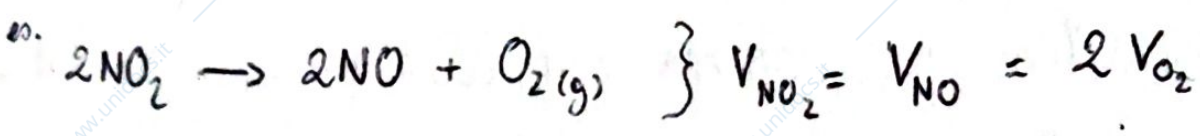
compensare

↓  
dipende dai

sempre positivi

$$\text{PRODOTTI} = \Delta[B] / \Delta t$$

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI



! per poter trascurare la reazione inversa

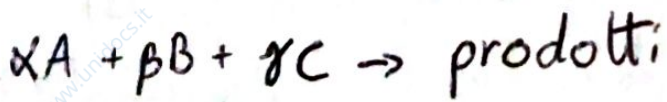
METODO VELOCITÀ INIZIALI → concentrazioni dei primi istanti

EQ CIN

$$v = - \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = k [\text{NO}_2]^n$$

K: costante di velocità  
n: ordine di reazione  
↳ determinati SPERIMENTALMENTE

MECCANISMO DI REAZIONE



$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad n = \alpha + \beta + \gamma$$

vale solo per le MA in genere  $\alpha \neq \alpha, \beta \neq \beta, \gamma \neq \gamma$

REAZIONI MONOSTADIO: no formazione di intermedi

REAZIONI MULTISTADIO: FORMAZIONE di INTERMEDI

↳ è lo stadio PIÙ LENTO a determinare la v globale

# FATTORI CHE INFLUENZANO LA velocità

reazione avviene quando reagenti:  $\downarrow$  URTANO con

① GIUSTA ORIENTAZIONE: più le mol sono grandi e compl. più è piccola la frazione di urti EFFICACI  $\rightarrow$  SISTEMI CATALITICI AIUTANO

② ENERGIA SUFFICIENTE (superiore a  $E_{ATT}$ )

deve consentire la ROTTURA DEI LEGAMI

$$\Delta H_{reaz} = E_a(\text{diretta}) - \bar{E}_a(\text{inversa})$$

③ TEMPERATURA dirett. prop. a VELOCITÀ

EQUAZIONE  
ARRHENIUS:  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

④ CATALISI: aumentare velocità reazione senza  $\Delta T$

- $\rightarrow$  offre un meccanismo alternativo con  $\bar{E}_a$  minore
- $\rightarrow$  si ritrova inalterato alla fine della reazione
- $\rightarrow$  non varia  $K_{eq}$ , fa solo raggiungere prima l'eq.

NESSUN EFFETTO SULLA TERMODINAMICA

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{dove } A: \text{fattore di frequenza}$$

$\rightarrow$  fa variaz. della stena  $\Delta E_a$  sia  $E_a$  dir. che  $E_a$  inv.

$\rightarrow$  analogamente aumenta sia  $k_1$  che  $k_2$  ma  $\frac{k_1}{k_2}$  costante

OMOGENEA

ETEROGENEA

ENZIMATICA

# soluzioni elettrolitiche

IDROGENO a metalli → BASI FORTI (LiH)  
 XH b non metalli: J → IV-V dipende (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>)  
 L → VI ACIDI DEBOLI (H<sub>2</sub>S)  
 L → VII ACIDI FORTI (HCl)

fattori influenti:

a)  $\Delta \chi$  <sup>elettronegatività</sup> differenza  
 tra H (2,2) e X  
 → BASSA → BASE  
 → N H → né acido né base  
 → ELEVATA → ACIDO  
 aumenta lungo il periodo

b) forza di legame (↓ raggio atomico) → esempio HF  
 maggiore la ↑, minore il ↑, minore emione di H<sup>+</sup>  
 aumentando dimensioni aumenta carattere acido

OSSIGENO a metalli (I, II e <sup>ogni tant.</sup> III) → BASI FORTI  
 (comport: ionic totalmente dissociat.)

b non metalli → OSSIDI COVALENTI → OSSIDIACIDI  
 $K_a \gg 1$  FORTI (ACIDI)  
 $K_a \ll 1$  DEBOLI

sono H acidi quelli nel gruppo OH

↳ E O<sub>m</sub> (OH)<sub>n</sub> m = 2, 3 FORTI m = 0, 1 DEBOLI

• in acqua è favorita la rottura del legame più polare

↳  $\Delta \chi$  tra E e H -  $\chi_E < \chi_H$  BASE FORTE

$\chi_E \sim \chi_H$  né acido né base

$\chi_E > \chi_H$  ACIDO

la forza dipende da differenza tra O legati ad H e O terminali

# CALCOLO DEL PH

ACIDI FORTI -  $C_a > 10^{-7}$  autonizzazione  $H_2O$  trascurabile  
 $[H_3O^+] = C_a$   $pH = -\log C_a$

BASI FORTI -  $C_b > 10^{-7}$   $pOH = -\log C_b$   $pH + pOH = 14$

ACIDI DEBOLI  $\left\{ \begin{array}{l} C_a \geq 10^{-1} \\ K_a \geq 10^{-5} \end{array} \right\} \frac{C_a}{K_a} \geq 10^2 \rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot C_a)^{\frac{1}{2}}$   
more < 5%

BASI DEBOLI - " approssimazione  $\rightarrow [OH^-] = (K_b \cdot C_b)^{\frac{1}{2}}$

ACIDI POLIPROTICI  $\rightarrow$  di norma si conta solo  $K_{A1} \gg K_{A2}$   
DEBOLI  $\rightarrow H_2SO_4$  si considera totalmente dissociato  $[H_3O^+] = 2 \cdot C_a$

## IDROLISI SALINA

ACIDI e BASI FORTI  $\rightarrow$  soluzione neutra

A. DEBOLE  $\rightarrow$  idrolisi BASICA  $[OH^-] = \left( \frac{K_w}{K_a} \cdot C_s \right)^{\frac{1}{2}}$

A. FORTE  $\rightarrow$  idrolisi ACIDA  $[H_3O^+] = \left( \frac{K_w}{K_b} \cdot C_s \right)^{\frac{1}{2}}$   
B. DEBOLE

ENTRAMBI DEBOLI  $\rightarrow$  attenzione a  $K_a$  e  $K_b$

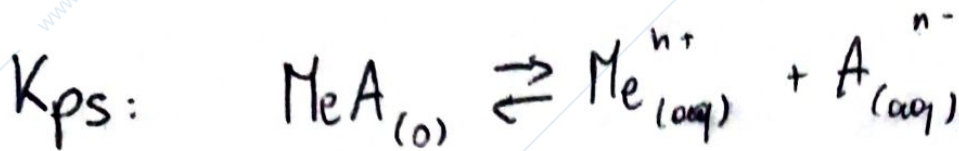
## NEUTRALIZZAZIONE $\rightarrow$

un acido e una base reagiscono dando un sale  
scrivendo in forma ionica ed eliminando ioni spettatori  
 $H^+ + OH^- \xrightarrow{K_{eq}} H_2O$   $K_{eq} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$   $\Delta H_{neut} = -58,8 \text{ kJ/mol}$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

## SALI POCO SOLUBILI



$$K_{ps}: [\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}]$$

$K_{ps} < 10^{-5}$  : precipitazione completa

- se la soluzione è nata da un sale che si dissocia in 2 ioni  $K_{ps} = 2^2$  con stessa stechiometria  $\rightarrow$  se non hanno stessa stechiom.  $K_{ps} = [ ] [ ]$
- se è presente anche un'altra sostanza con uno ione in comune o con uno ione diverso, per calcolare il  $K_{ps}$  o la concent. devo sommare
- se ho per dato la solubilità in mg/L devo il Pm per trov. la solubilità in mol/L.  
trovo come dipende la  $K_{ps}$  dalla solubilità
- se mi dà il pH con quello trovo la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  o  $[\text{OH}^-]$  e da quello trovo  $\alpha$  (prima scrivendo bene la reazione)
- mescolando due soluzioni con formazione di precipitato devo trovare il reagente limitante e poi trovare mol pre