

FONDAMENTI DI CHIMICA

PESI ATOMICI E MOLECOLARI

Unità di massa atomica (u.m.a): Dodicesima parte della massa dell'atomo di carbonio il cui nucleo contiene 6 neutroni e 6 protoni.

$6.022137 \cdot 10^{23}$ = Numero di Avogadro (N_A)

Relazione tra moli (n) e numero di particelle (N): $n = N/N_A$

Relazione tra moli (n) e massa (m): $n = m \text{ (g)} / PM \text{ (g/mol)}$

LEGAME IONICO E LEGAME COVALENTE

Il **legame ionico** si forma in presenza di elevata elettronegatività.

Nel **legame covalente**, due atomi mettono in comune delle coppie di elettroni

Legame covalente puro: differenza di elettronegatività minore di 0.4 (in generale, stesso elemento: H_2 Cl_2)

Legame covalente polare: differenza di elettronegatività tra 0.4 e 1.9 (dipolo molecolare permanente: HBr)

Legame ionico: differenza di elettronegatività maggiore di 1.9

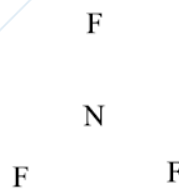
FORMULE DI LEWIS

1. Nelle strutture di Lewis l'atomo di **H** è **sempre terminale** (legato ad un solo atomo).
2. L'atomo centrale è quello a più bassa elettronegatività.
3. Si scrive lo **scheletro della molecola**, disponendo gli elettroni di valenza (sotto forma di «puntini») attorno ai rispettivi elementi.

- Disegnare i legami tra gli elementi cercando di **rispettare la regola dell'ottetto** (unire a coppie gli elettroni di non legame, disegnare doppi/tripli legami).
- Contare gli elettroni disposti attorno ad un atomo assegnando un elettrone per ogni legame covalente e sommando a questi eventuali elettroni di coppie solitarie. Tale somma deve corrispondere al numero di elettroni di valenza dell'atomo preso in considerazione.

IMPORTANTE: Le formule di Lewis mostrano come gli atomi sono legati l'uno all'altro all'interno di una molecola, ma **NON** rivelano la forma complessiva della molecola.

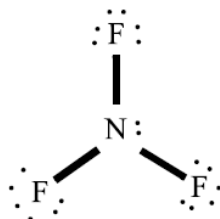
- Scrivere lo scheletro della struttura molecolare, mettendo al centro l'atomo meno elettronegativo.



- Disegnare gli elettroni attorno a ogni atomo



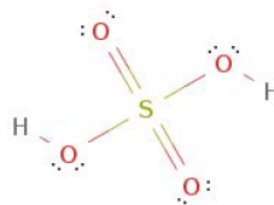
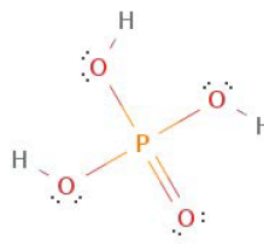
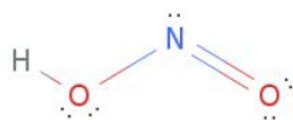
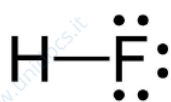
3. Disegnare i legami tra gli atomi in modo che tutti (se possibile) rispettino la regola dell'ottetto. Tenere presente che ci sono delle eccezioni!



4. Verificare che vada tutto bene!!!

Scrivere la struttura di Lewis per ciascuno dei seguenti composti

- a) HF
- b) HNO₂
- c) H₃PO₄
- d) F₂
- e) H₂SO₄



Eccezioni alla regola dell'ottetto:

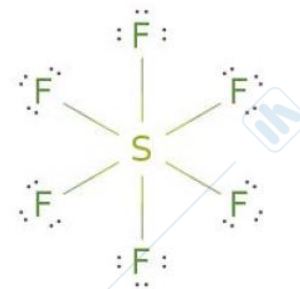
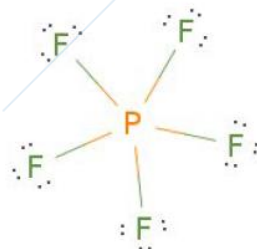
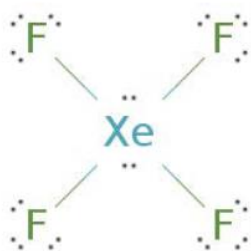
In natura esistono anche **molecole ipervalenti**, ossia molecole in cui uno dei suoi atomi presenta nel suo guscio elettronico più esterno più di otto elettroni. Per tale motivo si dice che ha **l'ottetto espanso**. (Lo può fare perché ha orbitali d liberi!)

Scrivere la struttura di Lewis per ciascuno dei seguenti composti

m) XeF_4

n) PF_5

o) SF_6



Le formule di Lewis relative a specie cariche (ioni) vengono disegnate con le stesse regole delle molecole non cariche. L'unica differenza è che nel conteggio totale degli elettroni bisogna tenere conto anche della carica.

Se la **carica è negativa**, agli elettroni di valenza verrà **sommato** un numero di elettroni pari alla carica.

Se la **carica è positiva**, agli elettroni di valenza verrà **sottratto** un numero di elettroni pari alla carica.

La formula viene scritta tra parentesi quadre, indicando come apice la carica dello ione.

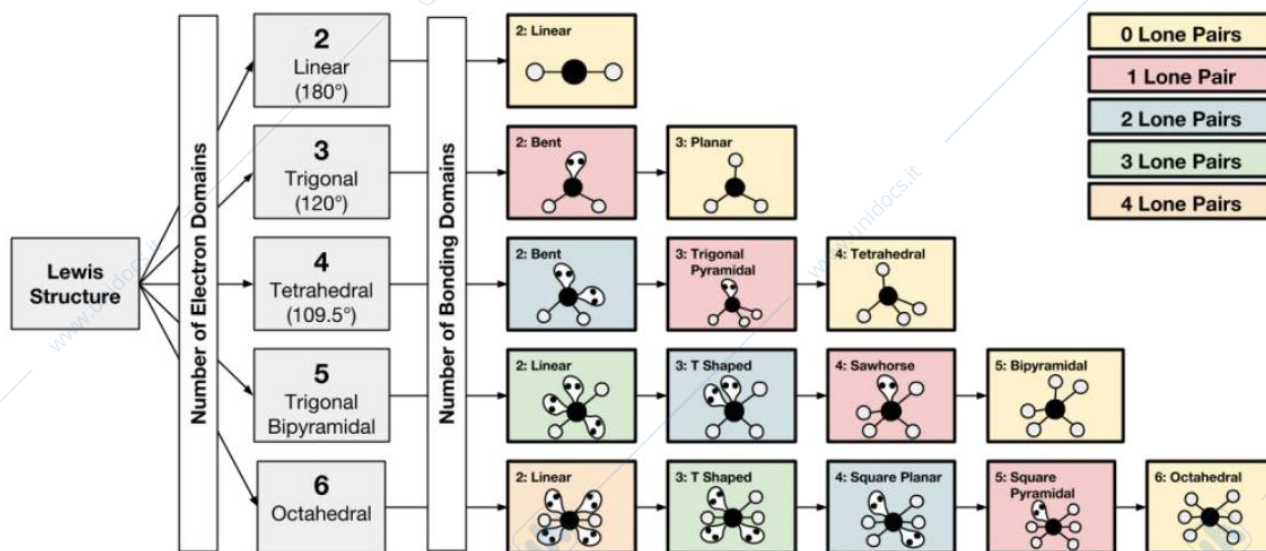
VSEPR

In una molecola costituita da un atomo centrale legato ad altri atomi terminali, **le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale** (sia le coppie di legame che quelle di non legame) **tendono a respingersi** e quindi si dispongono in modo tale da rendere minima questa repulsione.

Si definiscono **coppie strutturali** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale. I **legami multipli**, pur contenendo più di una coppia di elettroni, **contano per una sola coppia strutturale**, in quanto le coppie elettroniche di un legame multiplo sono confinate nella stessa regione di spazio e quindi, ai fini della repulsione elettrostatica con le altre coppie, vanno prese tutte assieme.

La somma delle coppie strutturali (legami + *lone pairs*) è anche chiamata numero sterico.

IMPORTANTE: Nel caso siano presenti coppie di non legame (*lone pairs*) la geometria molecolare non coinciderà con la geometria delle coppie strutturali (geometria elettronica).



I GAS

Legge di Boyle

temperatura costante

$$pV = \text{cost}$$

$$V_i/V_f = p_f/p_i$$

$$V_i \cdot p_i = V_f \cdot p_f$$

Legge di Charles

pressione costante

$$V/T = \text{costante}$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

Legge di Gay-Lussac

volume costante

$$P/T = \text{costante}$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Legge dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

Legge di Dalton:

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + \dots + P_i$$

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}RT/V$$

La pressione parziale di un componente è la pressione che quel gas eserciterebbe se fosse presente da solo nel volume occupato dalla miscela.

$$p = X P_{\text{tot}}$$

Frazione molare è una grandezza che viene impiegata per esprimere la concentrazione di una specie chimica in una miscela omogenea.

$$X = n/n_{\text{tot}}$$

PROPRIETÀ COLLIGATIVE

TENSIONE DI VAPORE

È la pressione esercitata dal vapore di una sostanza sulla sua fase condensata. Esprime la tendenza di una sostanza a passare dalla fase condensata alla fase gassosa.

Legge di Raoult: $p_i = x_i p_i^\circ$

Più alta è la tensione di vapore, più bassa sarà la temperatura di ebollizione. La presenza di un soluto abbassa la tensione di vapore del solvente. Tale riduzione determina:

- Un aumento del punto di ebollizione della soluzione rispetto a quello del solvente puro
- Una diminuzione del punto di congelamento della soluzione rispetto a quello del solvente puro

INNALZAMENTO EBULLOSCOPICO

$$\Delta T = iK_{eb}m$$

m: molalità della soluzione (moli soluto/kg solvente)

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

$$\Delta T = iK_{cr}m$$

PRESSIONE OSMOTICA

Pressione idrostatica necessaria a impedire lo spostamento di un solvente puro in una sua soluzione attraverso una membrana semipermeabile.

$$\pi V = inRT$$

TERMOCHIMICA

LAVORO

$$w = F (r_f - r_i)$$

$$w = -P_{est} \Delta V = -\Delta n R \Delta T$$

CALORE

Capacità termica: energia per aumento di 1 K

$$C = q / \Delta T$$

$$C = m c_s$$

Calore specifico (Capacità termica specifica): calore per aumento 1 k di 1 g

$$c_s = q / (\Delta T m)$$

$$q = m c_s \Delta T$$

Capacità termica molare: calore per aumento 1 k di una mole

$$c_v = q_v / (n \Delta T) \quad q_v = n c_v \Delta T$$

$$c_p = q_p / (n \Delta T) \quad q_p = n c_p \Delta T$$

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

L'energia si conserva, e la variazione dell'energia interna è pari alla somma delle quantità di calore e di lavoro scambiate tra il sistema e l'ambiente.

$$\Delta E = q + w \rightarrow w = -P \Delta V \rightarrow \Delta E = q - P \Delta V$$

ENTALPIA

L'entalpia esprime la quantità di energia che un sistema termodinamico può scambiare con l'ambiente

$$H = E + PV \quad \Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$\Delta H > 0$ reazione endotermica

$\Delta H < 0$ reazione esotermica

$$PV = nRT \rightarrow \Delta PV = \Delta nRT \rightarrow \Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Entalpia standard di formazione ΔH_f° :

È la variazione di entalpia relativa alla reazione che produce 1 mole del composto, a partire dagli elementi costituenti nei loro stati stabili, a 25°C e 1atm

Entalpia standard ΔH° :

$$\Delta H^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

Legge di Hess:

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

TRANSIZIONI DI FASE

Entalpia molare di fusione:

$$\Delta H_{\text{solid}} = -\Delta H_{\text{fus}}$$

Entalpia molare di evaporazione:

$$\Delta H_{\text{cond}} = -\Delta H_{\text{ev}}$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Qualunque sistema lontano dall'equilibrio vi si approssima secondo una determinata direzione → principio della spontaneità dei processi

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

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

ENTROPIA

L'entropia può essere definita come la misura del grado di equilibrio raggiunto da un sistema in un dato momento. In ogni trasformazione che implica un trasferimento di energia l'entropia aumenta, ed è una conseguenza della spontanea evoluzione del sistema ad uno stato di equilibrio.

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$$

$$\Delta S = \Delta H_{\text{fus}}/T_{\text{fus}} \quad \Delta S = \Delta H_{\text{ev}}/T_{\text{ev}}$$

Entropia molare standard (S°):

È l'entropia associata ad una mole di sostanza in condizioni di temperatura e pressione standard (298K e 1atm).

- I valori di S° aumentano nell'ordine solido < liquido < gas
- I valori di entropia molare standard relativi a un elemento sono solitamente minori rispetto a quelli relativi ai suoi composti
- Per le forme allotrope degli elementi è possibile determinare la struttura cristallina più stabile, alla quale corrisponde il minor valore di S°

Entropia molare standard di reazione (ΔS°):

$$\Delta S^\circ = \sum \nu S^\circ(\text{prodotti}) - \sum \nu S^\circ(\text{reagenti})$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

Se a temperatura e pressione costante una reazione può produrre lavoro utile essa è termodinamicamente consentita, cioè spontanea.

L'energia totale posseduta da un sistema può essere distinta in due parti: l'energia libera (che produce lavoro) e l'energia vincolata (non produce lavoro; è calore latente):

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

$$\Delta G < 0 \rightarrow \text{reazione spontanea}$$

$$\Delta G > 0 \rightarrow \text{reazione NON spontanea}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow \text{sistema in equilibrio}$$

$$\Delta G^\circ \text{ reazione} = \Sigma \Delta G^\circ \text{ prodotti} - \Sigma \Delta G^\circ \text{ reagenti}$$

All'equilibrio,

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

SE $K > 1$, $\ln K > 0$, $\Delta G < 0$ Processo spontaneo

SE $K < 1$, $\ln K < 0$, $\Delta G > 0$ Processo non spontaneo

Il quoziente di reazione (Q) si calcola sostituendo le concentrazioni (o pressioni parziali) iniziali (quindi non all'equilibrio) dei reagenti e dei prodotti nell'espressione della costante di equilibrio (K).

Fuori dall'equilibrio,

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

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

Equazione di van't Hoff:

$$\ln (K_2/K_1) = -\Delta H^\circ / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

Date ΔH° e K ad una certa temperatura, si può usare questa equazione per calcolare K ad un'altra temperatura, con l'approssimazione che ΔH° e ΔS° siano costanti in quell'intervallo di temperatura.

EQUILIBRIO CHIMICO

PRINCIPIO DI LE CHÂTELIER:

ogni sistema all'equilibrio che viene perturbato tende a ripristinare un nuovo equilibrio

$$K_p = [(p_C)^c * (p_D)^d] / [(p_A)^a * (p_B)^b] \quad [] = \text{mol} / V$$

$$K_c = [C]^c * [D]^d / [A]^a * [B]^b \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{Se } \Delta n = 0, K_p = K_c \quad \Delta n = c + d - a - b$$

CINETICA CHIMICA

Velocità media:

l'aumento della concentrazione del prodotto nell'unità di tempo considerata.

$$\frac{([C]_f - [C]_i)}{(t_f - t_i)}$$

Velocità istantanea:

$$-\frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[B]}{bdt} = \frac{d[C]}{cdt} = \frac{d[D]}{ddt}$$

Legge cinetica:

$$v = k [A]^m [B]^n \quad m + n = \text{ordine totale della reazione}$$

Vita media:

Il tempo necessario affinché la concentrazione del reagente si dimezzi.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k} \quad \text{per reazioni del 1° ordine}$$

Equazione di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \ln A = \ln k + E_a/RT$$

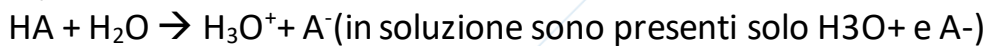
$$E_a = [(\ln k_1/k_2) \cdot R] / (1/T_2 - 1/T_1)$$

ACIDI E BASI

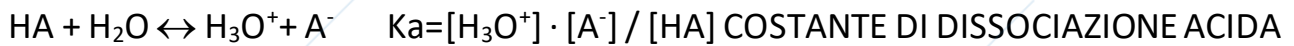
Acido: una sostanza in grado di cedere ioni H⁺, cioè capace di comportarsi da donatore di protoni.

Base: una sostanza in grado di acquistare ioni H⁺, cioè capace di comportarsi da accettore di protoni (ossia di sottrarre uno ione H⁺ ad un acido).

Acidi e basi forti: in acqua sono completamente dissociate. La reazione non è un equilibrio



Acidi e basi deboli: si ha una situazione di equilibrio, tutte le specie sono presenti contemporaneamente



Maggiore è il valore di K_a , maggiore è la forza dell'acido

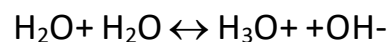
Maggiore è il valore di K_b , maggiore è la forza della base

Nelle espressioni delle K non compare la $[\text{H}_2\text{O}]$, in quanto la si considera costante

Il prodotto tra K_a e K_b relativamente alla dissociazione di un acido e quella della sua base coniugata è una costante:

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

K_w si chiama prodotto ionico dell'acqua e rappresenta la costante di ionizzazione di H_2O :



Il valore di K_w a 25°C è pari a 10^{-14}

Operatore $p = -\log_{10}$

Nell'acqua pura il $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}10^{-7} = 7$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{HO}^-]$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}$$

Coppie coniugate acido-base:

Nella reazione precedente, l'ammoniaca **NH₃** si comporta da base catturando uno ione idrogeno e forma lo ione ammonio **NH₄⁺**; quest'ultimo, nella reazione inversa si comporta da acido, cedendo all'acqua lo ione idrogeno:



NH₃ (base) e **NH₄⁺** (acido) sono una classica coppia coniugata acido-base.

Anche un **acido**, cedendo protoni, forma la sua **base coniugata**, come nel caso dell'acido **HCl**, che si dissocia formando la sua **base coniugata Cl⁻**.

In ogni reazione in cui si ha un trasferimento di protoni si possono individuare due coppie coniugate acido-base:



Tutte le sostanze che, come l'acqua, possono comportarsi sia da acido sia da base (a seconda delle sostanze con cui reagiscono) sono dette **anfotere** o **anfiprotiche**.

Idrolisi salina:

I Sali sono solidi ionici che si comportano in soluzione come elettroliti forti. Sono considerati prodotti neutri della reazione tra un acido ed una base. Tuttavia, ci sono Sali che disciolti in acqua determinano un cambiamento del pH. Ciò perché in alcuni casi gli ioni dei Sali reagiscono con l'acqua producendo H_3O^+ e HO^- . Queste reazioni vengono dette **reazioni di idrolisi salina**.

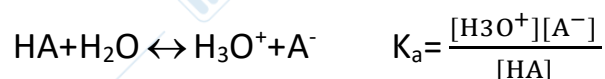
I Sali che danno idrolisi sono quelli che **non** si ottengono per reazione di un acido forte ed una base forte.

Se $K_a = K_b$ Neutra
 Se $K_a < K_b$ Basica
 Se $K_a > K_b$ Acida

Miscela acido forte/base debole o base forte/acido debole:

- $n_{\text{deb}} > n_{\text{forti}}$ Soluzione tampone
- $n_{\text{deb}} = n_{\text{forti}}$ Equilibrio di idrolisi
- $n_{\text{deb}} < n_{\text{forti}}$ Differenza di moli quantifica le moli dello ione

Miscela di specie deboli:



Se la specie acida è debole (costante di dissociazione piccola) e piuttosto concentrata, si può affermare che la concentrazione dell'acido all'equilibrio $[\text{HA}]$ sia paragonabile a quella iniziale (C_a).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad [\text{HA}] \approx C_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C_a$$



Se la specie basica è debole (costante di dissociazione piccola) e concentrata, la concentrazione della base all'equilibrio $[A^-]$ è paragonabile a quella iniziale (C_b)

$$[HO^-] = [H] \quad [A^-] \approx C_b \quad [HO^-]^2 = K_b \cdot C_b$$

Se utilizzando queste formule approssimate si dovesse ricavare una concentrazione di H_3O^+ o HO^- dello stesso ordine di grandezza di C_a o C_b , bisognerebbe considerare il contributo aggiuntivo della dissociazione della specie debole.

SOLUZIONI TAMPONE:

Le soluzioni tampone sono soluzioni in cui sono presenti un acido debole e la sua base coniugata (sotto forma di sale molto solubile) oppure una base debole e il suo acido coniugato (sotto forma di sale molto solubile).

Hanno la caratteristica di mantenere il pH quasi costante anche se ad esse viene aggiunto un acido o una base forte, in concentrazioni non eccessive.

Questa capacità (potere tamponante) è di fondamentale importanza nei processi biologici, ad esempio alcune reazioni enzimatiche avvengono in maniera efficiente (velocemente) solo a ben determinate condizioni di pH.

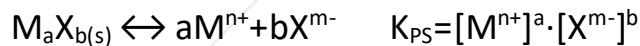
Il mantenimento di un pH costante è quindi una condizione importantissima in molti liquidi fisiologici.

EQUILIBRI DI PRECIPITAZIONE

La quantità massima di soluto che si può disciogliere in un solvente ad una data temperatura definisce la **solubilità** di quella sostanza.

La presenza della fase solida in equilibrio con la soluzione indica che la soluzione è **saturo**.

Prodotto di solubilità:



La solubilità s di un composto ionico in acqua pura è legata alla costante del prodotto di solubilità.

Il pH di una soluzione può modificare significativamente la solubilità di un sale. Per es. l'idrossido di magnesio si scioglie secondo l'equilibrio:



L'aggiunta di ioni OH^{-} , per effetto dello ione in comune, diminuisce la solubilità di $Mg(OH)_2$. L'aggiunta di ioni H_3O^{+} (diminuzione del pH) ne aumenta la solubilità perché gli ioni OH^{-} vengono neutralizzati spostando così l'equilibrio verso destra.

ELETTROCHIMICA

BILANCIAMENTO DI OSSIDO RIDUZIONI:

- Individuare la specie che si ossida e quella che si riduce, valutando i numeri di ossidazione degli elementi
- Scrivere le 2 semi-reazioni (non bilanciate) includendo solo le specie che partecipano attivamente alla reazione (reazioni scritte in forma ionica)
- Fare il bilancio di massa per tutti gli atomi, eccetto idrogeno e ossigeno
- Calcolare la differenza di numero di ossidazione tra la specie ossidata e quella ridotta e scriverlo nella semi-reazione espresso come numero di elettroni (dalla parte con numero di ossidazione maggiore)
- Bilanciare le cariche mettendo H^{+} se l'ambiente di reazione è acido, OH^{-} se basico
- Bilanciare gli atomi aggiungendo H_2O
- Moltiplicare le 2 semi-reazioni per numeri che rendono uguali gli elettroni ceduti e acquistati
- Sommare le 2 equazioni e semplificare
- Aggiungere in modo coerente le specie che non hanno partecipato alla reazione per scrivere la reazione in forma molecolare

Specie che si OSSIDA (o RIDUCENTE) \rightarrow perde elettroni \rightarrow numero di ossidazione più alto

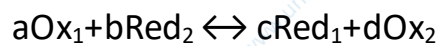
Specie che si RIDUCE (o OSSIDANTE) \rightarrow acquista elettroni \rightarrow numero di ossidazione più basso

Potenziale di riduzione:

Il potenziale di riduzione è una misura della tendenza di una specie chimica ad acquisire elettroni, cioè a essere ridotta. Più positivo è tale valore, maggiore è l'affinità elettronica della specie e maggiore è la sua tendenza ad essere ridotta.

Forza elettromotrice:

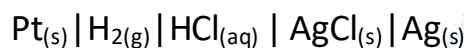
$$\text{f.e.m.} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{an}}$$

PILEEquazione di Nerst:

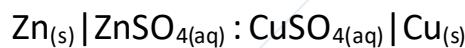
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d [\text{Red}_1]^c}{[\text{Red}_2]^b [\text{Ox}_1]^a} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad F = 96485 \text{ C/mol}$$

Schematizzazione di una pila:

I confini di fase si indicano con linee verticali



Il contatto liquido tra catodo e anodo si indica con il simbolo:



Un ponte salino si indica con ||

