

EQUILIBRIO CHIMICO (0)

Reazione diretta e reazione inversa

Legge dell'equilibrio chimico

Equilibrio chimico omogeneo in fase gassosa

Equilibri chimici eterogenei

Prodotto di solubilità

Equilibrio chimico e reazioni “quantitative”

Principio di Le Chatelier

EQUILIBRIO CHIMICO (1)

Reazione diretta e reazione inversa

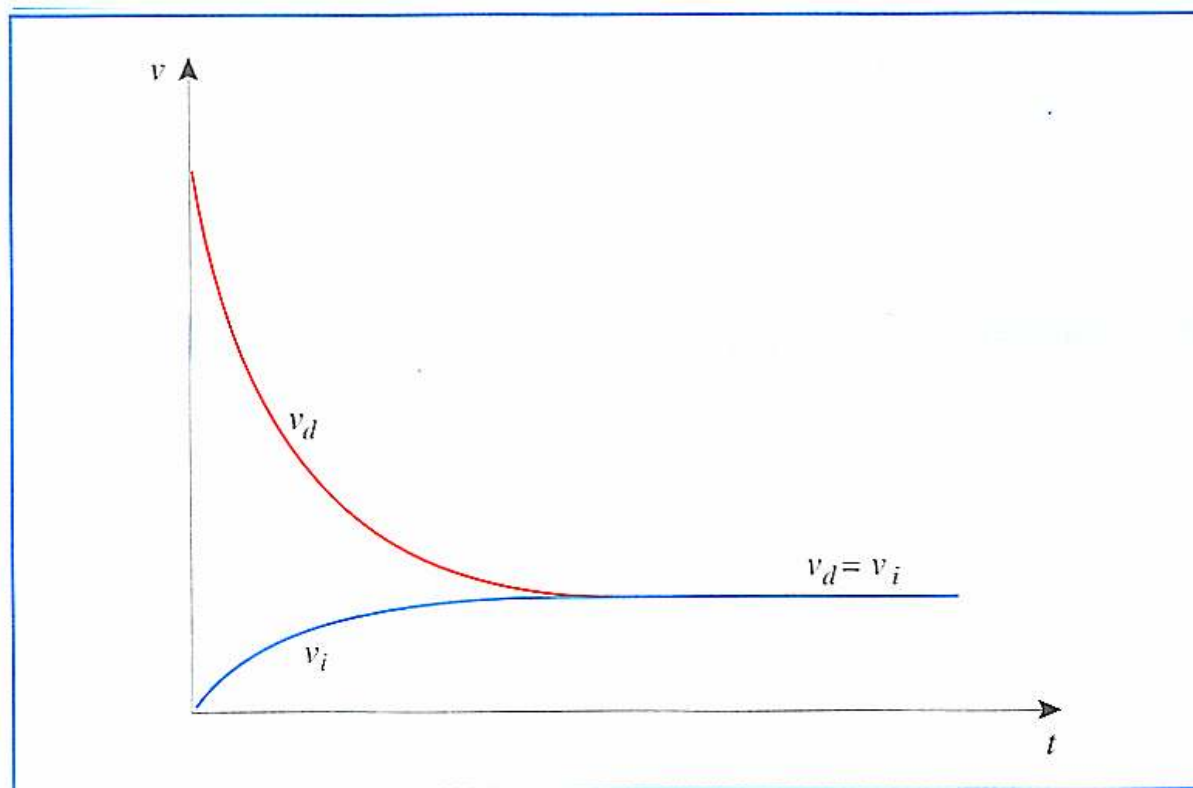
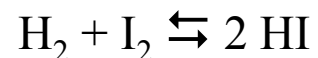


Figura A10.1 - Variazione della velocità di reazione in funzione del tempo. I reagenti reagiscono con velocità v_d (linea rossa) per formare i prodotti che, a loro volta, reagiscono con velocità v_i (linea blu) per formare i reagenti. Nell'istante in cui i reagenti vengono mescolati v_d ha il valore massimo e v_i è zero. All'equilibrio le due velocità di reazione sono uguali.

EQUILIBRIO CHIMICO (2)

Legge dell'equilibrio chimico

In un equilibrio chimico, ad una determinata temperatura, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti - ciascuna di esse elevata ad un esponente uguale al coefficiente di reazione - ha un valore costante.



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 71.76 \quad (\text{a } 600 \text{ K})$$

Concentrazioni "iniziali" (M)

H_2	I_2	HI
1	1	0
2	1	0
1	2	0
1	1	1
0	0	2

Concentrazioni all'equilibrio (M)

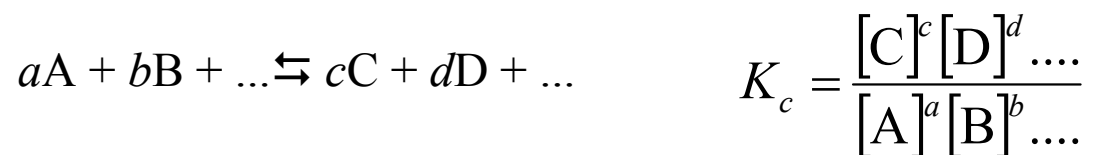
H_2	I_2	HI
0.1910	0.1910	1.6180
1.0482	0.0482	1.9036
0.0482	1.0482	1.9036
0.2865	0.2865	2.4270
0.1910	0.1910	1.6180

K_c

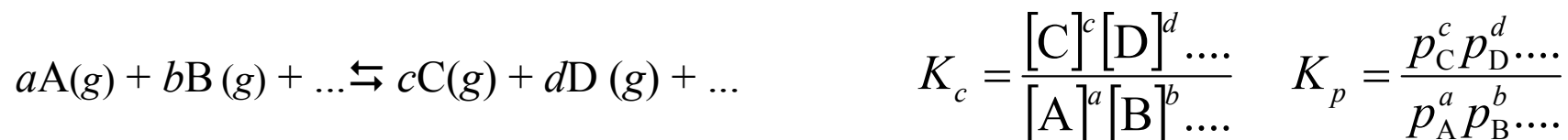
71.76
71.72
71.72
71.77
71.76

EQUILIBRIO CHIMICO (3)

Costante di equilibrio



Variazione del numero di moli (fra prodotti e reagenti) e dimensioni della costante
Algebra delle equazioni chimiche e costante di equilibrio
Equilibrio chimico omogeneo in fase gassosa



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Se Δn è nullo, $K_c = K_p$.



EQUILIBRIO CHIMICO (4)

Costante di equilibrio

Costante di equilibrio espressa in funzione delle concentrazioni molali, K_m
Costante di equilibrio espressa in funzione delle frazioni molari, K_x

$$K_p = K_x P^{\Delta n}$$

Convenzione per il solvente: nel caso di equilibri in soluzioni diluite la concentrazione del solvente non compare esplicitamente nell'espressione della costante di equilibrio.

EQUILIBRIO CHIMICO (5)

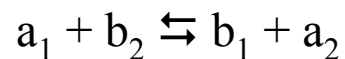
Equilibrio chimico eterogeneo

Prodotto di solubilità
Ripartizione fra solventi
Equilibrio chimico e reazioni quantitative
Principio di Le Châtelier

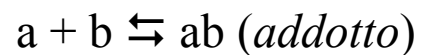
EQUILIBRIO CHIMICO (6)

Equilibrio acido-base

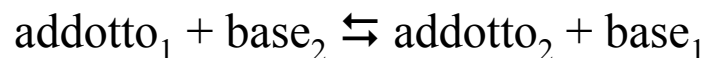
- Reazioni acido-base secondo Brønsted e secondo Lewis ed espressione della costante di equilibrio



$$K_c = \frac{[b_1][a_2]}{[a_1][b_2]}$$



$$K_c = \frac{[ab]}{[a][b]}$$

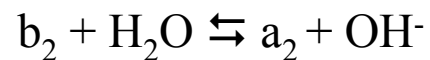
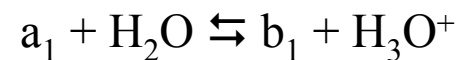


$$K_c = \frac{[\text{addotto}_2][b_1]}{[\text{addotto}_1][b_2]}$$

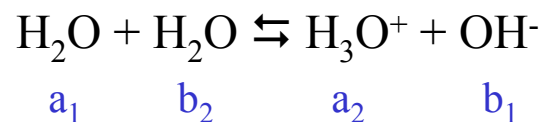
EQUILIBRIO CHIMICO (7)

Equilibrio acido-base

- Equilibri acido-base in soluzione acquosa



- Prodotto ionico dell'acqua



$$K_c = [H_3O^+] [OH^-] = K_w$$

COSTANTI DI DISSOCIAZIONE ACIDA (K_A) E DI DISSOCIAZIONE BASICA (K_B)
(Stato standard: T = 298,15 K, C = 1 mol dm⁻³, P = 1 atm)

pK _A	K _A	COPPIA CONIUGATA ACIDO-BASE			K _B	pK _B
–	»	acido perclorico	HClO ₄ – ClO ₄ ⁻	ione perclorato	»	–
–	»	acido iodidrico	HI – I ⁻	ione ioduro	»	–
–	»	acido bromidrico	HBr – Br ⁻	ione bromuro	»	–
–	»	acido cloridrico	HCl – Cl ⁻	ione cloruro	»	–
–	»	acido solforico	H ₂ SO ₄ – HSO ₄ ⁻	ione idrogenosolfato	»	–
–	»	acido trifluoroacetico	CF ₃ COOH – CF ₃ COO ⁻	ione trifluoroacetato	»	–
–	»	acido clorico	HClO ₃ – ClO ₃ ⁻	ione clorato	»	–
–	55,5	ione idronio (o ossonio)	H ₃ O ⁺ – H ₂ O	acqua	1,8·10 ⁻¹⁶	–
–	≈ 20	acido nitrico	HNO ₃ – NO ₃ ⁻	ione nitrato	≈ 5·10 ⁻¹⁶	–
0,77	1,7·10 ⁻¹	acido iodico	HIO ₃ – IO ₃ ⁻	ione iodato	5,9·10 ⁻¹⁴	13,23
0,80	1,6·10 ⁻¹	acido difosforico	H ₄ P ₂ O ₇ – H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	ione triidrogenodifosfato	6,3·10 ⁻¹⁴	13,20
1,25	5,6·10 ⁻²	acido ossalico	(COOH) ₂ – HC ₂ O ₄ ⁻	ione idrogenoossalato	1,8·10 ⁻¹³	12,75
1,30	5,0·10 ⁻²	acido fosfinico	H ₃ PO ₂ – H ₂ PO ₂ ⁻	ione fosfinato	2,0·10 ⁻¹³	12,70
1,50	3,2·10 ⁻²	acido fosfonico	H ₃ PO ₃ – H ₂ PO ₃ ⁻	ione idrogenofosfonato	3,1·10 ⁻¹³	12,50
1,86	1,4·10 ⁻²	acido solforoso	H ₂ SO ₃ – HSO ₃ ⁻	ione idrogenosolfito	7,2·10 ⁻¹³	12,14
1,95	1,1·10 ⁻²	acido cloroso	HClO ₂ – ClO ₂ ⁻	ione clorito	8,9·10 ⁻¹³	12,05
1,99	1,0·10 ⁻²	ione idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻ – SO ₄ ²⁻	ione solfato	1,0·10 ⁻¹²	12,01
2,15	7,1·10 ⁻³	acido fosforico	H ₃ PO ₄ – H ₂ PO ₄ ⁻	ione diidrogenofosfato	1,4·10 ⁻¹²	11,85
2,24	5,8·10 ⁻³	acido arsenico	H ₃ AsO ₄ – H ₂ AsO ₄ ⁻	ione diidrogenoarseniato	1,7·10 ⁻¹²	11,76
2,31	4,9·10 ⁻³	ione triidrogenodifosfato	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ – H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	ione diidrogenodifosfato	2,1·10 ⁻¹²	11,69
2,95	1,1·10 ⁻³	acido ftalico	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ – C ₆ H ₄ O ₄ ⁻	ione idrogenoftalato	8,9·10 ⁻¹²	11,05
3,15	7,1·10 ⁻⁴	acido nitroso	HNO ₂ – NO ₂ ⁻	ione nitrito	1,4·10 ⁻¹¹	10,85
3,17	6,8·10 ⁻⁴	acido fluoridrico	HF – F ⁻	ione fluoruro	1,5·10 ⁻¹¹	10,83
3,74	1,8·10 ⁻⁴	acido formico	HCOOH – HCOO ⁻	ione formiato	5,5·10 ⁻¹¹	10,26
4,27	5,4·10 ⁻⁵	ione idrogenoossalato	HC ₂ O ₄ ⁻ – C ₂ O ₄ ²⁻	ione ossalato	1,9·10 ⁻¹⁰	9,73
4,76	1,7·10 ⁻⁵	acido acetico	CH ₃ COOH – CH ₃ COO ⁻	ione acetato	5,9·10 ⁻¹⁰	9,24
5,41	3,9·10 ⁻⁶	ione idrogenoftalato	C ₆ H ₅ O ₄ ⁻ – C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻	ione ftalato	2,6·10 ⁻⁹	8,59
6,35	4,5·10 ⁻⁷	acido carbonico	H ₂ CO ₃ – HCO ₃ ⁻	ione idrogenocarbonato	2,2·10 ⁻⁸	7,65
6,69	2,0·10 ⁻⁷	ione diidrogenodifosfato	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ – HP ₂ O ₇ ³⁻	ione idrogenodifosfato	4,9·10 ⁻⁸	7,31
6,78	1,7·10 ⁻⁷	ione idrogenofosfonato	H ₂ PO ₃ ⁻ – HPO ₃ ²⁻	ione fosfonato	6,0·10 ⁻⁸	7,22
6,96	1,1·10 ⁻⁷	ione diidrogenoarseniato	H ₂ AsO ₄ ⁻ – HAsO ₄ ²⁻	ione idrogenoarseniato	9,1·10 ⁻⁸	7,04
7,02	9,5·10 ⁻⁸	acido solfidrico	H ₂ S – HS ⁻	ione idrogenosolfuro	1,0·10 ⁻⁷	6,98
7,19	6,5·10 ⁻⁸	ione idrogenosolfito	HSO ₃ ⁻ – SO ₃ ²⁻	ione solfito	1,5·10 ⁻⁷	6,81
7,20	6,3·10 ⁻⁸	ione diidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻ – HPO ₄ ²⁻	ione idrogenofosfato	1,6·10 ⁻⁷	6,80
7,53	3,0·10 ⁻⁸	acido ipocloroso	HClO – ClO ⁻	ione ipoclorito	3,4·10 ⁻⁷	6,47
9,04	9,1·10 ⁻¹⁰	acido cianidrico	HCN – CN ⁻	ione cianuro	1,1·10 ⁻⁵	4,96
9,24	5,8·10 ⁻¹⁰	acido borico	H ₃ BO ₃ – H ₂ BO ₃ ⁻	ione diidrogenoborato	1,7·10 ⁻⁵	4,76
9,24	5,8·10 ⁻¹⁰	ione ammonio	NH ₄ ⁺ – NH ₃	ammoniaca	1,7·10 ⁻⁵	4,76
9,42	3,8·10 ⁻¹⁰	ione idrogenodifosfato	HP ₂ O ₇ ³⁻ – P ₂ O ₇ ⁴⁻	ione difosfato	2,6·10 ⁻⁵	4,58
10,33	4,7·10 ⁻¹¹	ione idrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻ – CO ₃ ²⁻	ione carbonato	2,1·10 ⁻⁴	3,67
10,64	2,3·10 ⁻¹¹	ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺ – CH ₃ NH ₂	metilammina	4,4·10 ⁻⁴	3,36
11,50	3,2·10 ⁻¹²	ione idrogenoarseniato	HAsO ₄ ²⁻ – AsO ₄ ³⁻	ione arseniato	3,2·10 ⁻³	2,50
12,38	4,2·10 ⁻¹³	ione idrogenofosfato	HPO ₄ ²⁻ – PO ₄ ³⁻	ione fosfato	2,4·10 ⁻²	1,62
12,89	1,3·10 ⁻¹³	ione idrogenosolfuro	HS ⁻ – S ²⁻	ione solfuro	7,8·10 ⁻²	1,11
–	1,8·10 ⁻¹⁶	acqua	H ₂ O – OH ⁻	ione idrossido	55,5	–
–	»	ammoniaca	NH ₃ – NH ₂ ⁻	ione ammido	»	–
–	»	etanolo (alcol etilico)	CH ₃ CH ₂ OH – CH ₃ CH ₂ O ⁻	ione etossido	»	–

EQUILIBRIO CHIMICO (8)

Equilibrio acido-base

- Costante di dissociazione acida e costante di dissociazione basica



$$\bullet K_a K_b = K_w$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

EQUILIBRIO CHIMICO (9)

Equilibrio acido-base

- Costante di dissociazione acida di H_3O^+ e H_2O
- Costante di dissociazione basica di H_2O e OH^-

$$K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 55.5 M$$

$$K_a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16} M$$

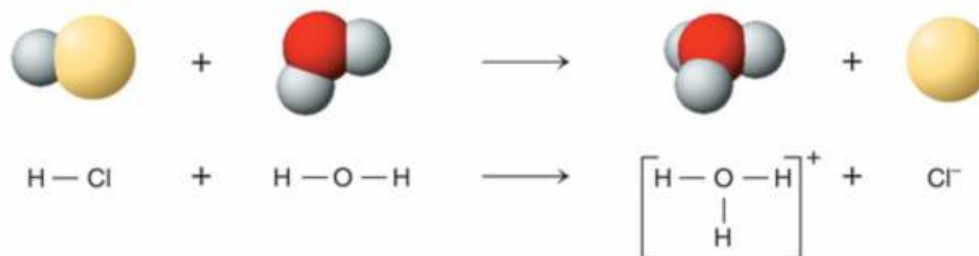
$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16} M$$

$$K_b(\text{OH}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} = 55.5 M$$

EQUILIBRIO CHIMICO (12a)

Equilibrio acido-base

- Acidi forti e deboli



Acidi forti: “completamente” dissociati

$$K_a > 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Acidi deboli: “parzialmente” dissociati

$$K_a < 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

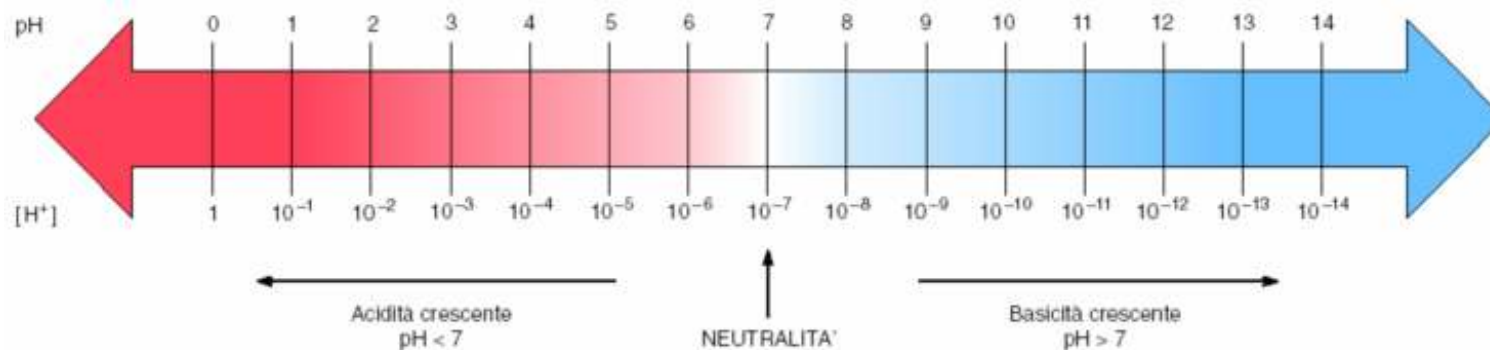
EQUILIBRIO CHIMICO (11)

Equilibrio acido-base

•pH, pOH, pK_w

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] \\ \text{pOH} &= -\log [OH^-] \\ \text{p}K_w &= -\log K_w \\ \text{pH} + \text{pOH} &= \text{p}K_w \end{aligned}$$



EQUILIBRIO CHIMICO (11a)

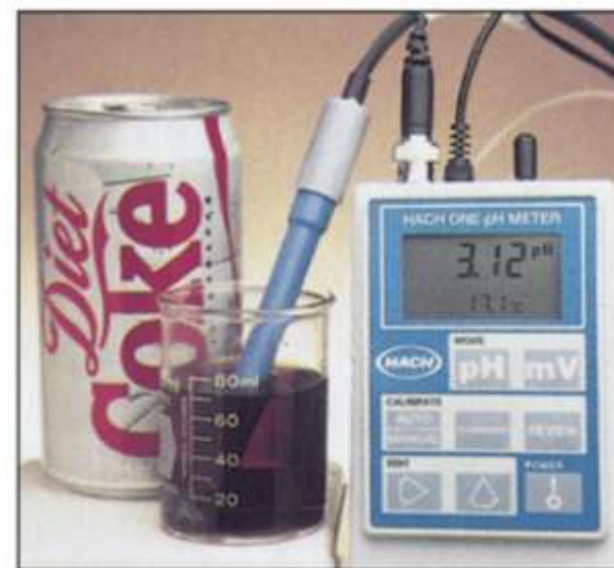


(a)



(b)

Soluzioni acide (a) e basiche (b) di uso domestico. Molti comuni articoli casalinghi, tra cui l'aceto, il succo di limone e le bibite alla cola sono acidi. Sostanze basiche comuni di uso domestico includono l'ammoniaca e la maggior parte dei detergenti e smacchianti.



EQUILIBRIO CHIMICO (12c)

Equilibrio acido-base

- Idrolisi

EQUILIBRIO CHIMICO (12d)

Equilibrio acido-base

- Soluzioni tampone

COSTANTI DI DISSOCIAZIONE ACIDA (K_A) E DI DISSOCIAZIONE BASICA (K_B)
(Stato standard: $T = 298,15 \text{ K}$, $C = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $P = 1 \text{ atm}$)

pK_A	K_A	COPPIA CONIUGATA ACIDO-BASE			K_B	pK_B
–	»	acido perclorico	HClO_4 – ClO_4^-	ione perclorato	»	–
–	»	acido iodidrico	HI – I^-	ione ioduro	»	–
–	»	acido bromidrico	HBr – Br^-	ione bromuro	»	–
–	»	acido cloridrico	HCl – Cl^-	ione cloruro	»	–
–	»	acido solforico	H_2SO_4 – HSO_4^-	ione idrogenosolfato	»	–
–	»	acido trifluoroacetico	CF_3COOH – CF_3COO^-	ione trifluoroacetato	»	–
–	»	acido clorico	HClO_3 – ClO_3^-	ione clorato	»	–
–	55,5	ione idronio (o ossonio)	H_3O^+ – H_2O	acqua	$1,8 \cdot 10^{-16}$	–
–	≈ 20	acido nitrico	HNO_3 – NO_3^-	ione nitrato	$\approx 5 \cdot 10^{-16}$	–
0,77	$1,7 \cdot 10^{-1}$	acido iodico	HIO_3 – IO_3^-	ione iodato	$5,9 \cdot 10^{-14}$	13,23
0,80	$1,6 \cdot 10^{-1}$	acido difosforico	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	ione triidrogenodifosfato	$6,3 \cdot 10^{-14}$	13,20
1,25	$5,6 \cdot 10^{-2}$	acido ossalico	$(\text{COOH})_2$ – HC_2O_4^-	ione idrogenoossalato	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,75
1,30	$5,0 \cdot 10^{-2}$	acido fosfinico	H_3PO_2 – H_2PO_2^-	ione fosfinato	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,70
1,50	$3,2 \cdot 10^{-2}$	acido fosfonico	H_3PO_3 – H_2PO_3^-	ione idrogenofosfonato	$3,1 \cdot 10^{-13}$	12,50
1,86	$1,4 \cdot 10^{-2}$	acido solforoso	H_2SO_3 – HSO_3^-	ione idrogenosolfito	$7,2 \cdot 10^{-13}$	12,14
1,95	$1,1 \cdot 10^{-2}$	acido cloroso	HClO_2 – ClO_2^-	ione clorito	$8,9 \cdot 10^{-13}$	12,05
1,99	$1,0 \cdot 10^{-2}$	ione idrogenosolfato	HSO_4^- – SO_4^{2-}	ione solfato	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,01
2,15	$7,1 \cdot 10^{-3}$	acido fosforico	H_3PO_4 – H_2PO_4^-	ione diidrogenofosfato	$1,4 \cdot 10^{-12}$	11,85
2,24	$5,8 \cdot 10^{-3}$	acido arsenico	H_3AsO_4 – H_2AsO_4^-	ione diidrogenoarseniato	$1,7 \cdot 10^{-12}$	11,76
2,31	$4,9 \cdot 10^{-3}$	ione triidrogenodifosfato	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ – $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	ione diidrogenodifosfato	$2,1 \cdot 10^{-12}$	11,69
2,95	$1,1 \cdot 10^{-3}$	acido ftalico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$	ione idrogenoftalato	$8,9 \cdot 10^{-12}$	11,05
3,15	$7,1 \cdot 10^{-4}$	acido nitroso	HNO_2 – NO_2^-	ione nitrito	$1,4 \cdot 10^{-11}$	10,85
3,17	$6,8 \cdot 10^{-4}$	acido fluoridrico	HF – F^-	ione fluoruro	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,83
3,74	$1,8 \cdot 10^{-4}$	acido formico	HCOOH – HCOO^-	ione formiato	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
4,27	$5,4 \cdot 10^{-5}$	ione idrogenoossalato	HC_2O_4^- – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ione ossalato	$1,9 \cdot 10^{-10}$	9,73
4,76	$1,7 \cdot 10^{-5}$	acido acetico	CH_3COOH – CH_3COO^-	ione acetato	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,24
5,41	$3,9 \cdot 10^{-6}$	ione idrogenoftalato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4^-$ – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$	ione ftalato	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,59
6,35	$4,5 \cdot 10^{-7}$	acido carbonico	H_2CO_3 – HCO_3^-	ione idrogenocarbonato	$2,2 \cdot 10^{-8}$	7,65
6,69	$2,0 \cdot 10^{-7}$	ione diidrogenodifosfato	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ – $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	ione idrogenodifosfato	$4,9 \cdot 10^{-8}$	7,31
6,78	$1,7 \cdot 10^{-7}$	ione idrogenofosfonato	H_2PO_3^- – HPO_3^{2-}	ione fosfonato	$6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
6,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$	ione diidrogenoarseniato	H_2AsO_4^- – HAsO_4^{2-}	ione idrogenoarseniato	$9,1 \cdot 10^{-8}$	7,04
7,02	$9,5 \cdot 10^{-8}$	acido solfidrico	H_2S – HS^-	ione idrogenosolfuro	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,98
7,19	$6,5 \cdot 10^{-8}$	ione idrogenosolfito	HSO_3^- – SO_3^{2-}	ione solfito	$1,5 \cdot 10^{-7}$	6,81
7,20	$6,3 \cdot 10^{-8}$	ione diidrogenofosfato	H_2PO_4^- – HPO_4^{2-}	ione idrogenofosfato	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80
7,53	$3,0 \cdot 10^{-8}$	acido ipocloroso	HClO – ClO^-	ione ipoclorito	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
9,04	$9,1 \cdot 10^{-10}$	acido cianidrico	HCN – CN^-	ione cianuro	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
9,24	$5,8 \cdot 10^{-10}$	acido borico	H_3BO_3 – H_2BO_3^-	ione diidrogenoborato	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
9,24	$5,8 \cdot 10^{-10}$	ione ammonio	NH_4^+ – NH_3	ammoniaca	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
9,42	$3,8 \cdot 10^{-10}$	ione idrogenodifosfato	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	ione difosfato	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,58
10,33	$4,7 \cdot 10^{-11}$	ione idrogenocarbonato	HCO_3^- – CO_3^{2-}	ione carbonato	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,67
10,64	$2,3 \cdot 10^{-11}$	ione metilammonio	CH_3NH_3^+ – CH_3NH_2	metilammina	$4,4 \cdot 10^{-4}$	3,36
11,50	$3,2 \cdot 10^{-12}$	ione idrogenoarseniato	HAsO_4^{2-} – AsO_4^{3-}	ione arseniato	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
12,38	$4,2 \cdot 10^{-13}$	ione idrogenofosfato	HPO_4^{2-} – PO_4^{3-}	ione fosfato	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,62
12,89	$1,3 \cdot 10^{-13}$	ione idrogenosolfuro	HS^- – S^{2-}	ione solfuro	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,11
–	$1,8 \cdot 10^{-16}$	acqua	H_2O – OH^-	ione idrossido	55,5	–
–	»	ammoniaca	NH_3 – NH_2^-	ione ammido	»	–
–	»	etanolo (alcol etilico)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	ione etossido	»	–

EQUILIBRIO CHIMICO (12b)

Equilibrio acido-base

- pH di soluzioni di acidi e basi

acidi forti: $\text{pH} = -\log (i_a C_a)$

acidi deboli: $[\text{H}^+] = f(K_a, C_a)$
 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

EQUILIBRIO CHIMICO (12e)

Equilibrio acido-base

- Titolazioni acido-base



(a)



(b)



(c)

Titolazione dell'aceto con idrossido di sodio (NaOH). (a) Il pallone contenente l'aceto (una soluzione diluita di acido acetico) e un indicatore acido-base (fenolftaleina) che è incolore in soluzione acida e rosa in soluzione basica. La buretta contiene una soluzione di idrossido di sodio a concentrazione nota. (b) La soluzione di idrossido di sodio viene aggiunta lentamente, reagendo con l'acido acetico nella soluzione dell'aceto. (c) Il punto equivalente viene raggiunto e il volume di NaOH usato viene annotato. Il volume di NaOH insieme alla sua concentrazione vengono usati per determinare la concentrazione dell'acido acetico nell'aceto.

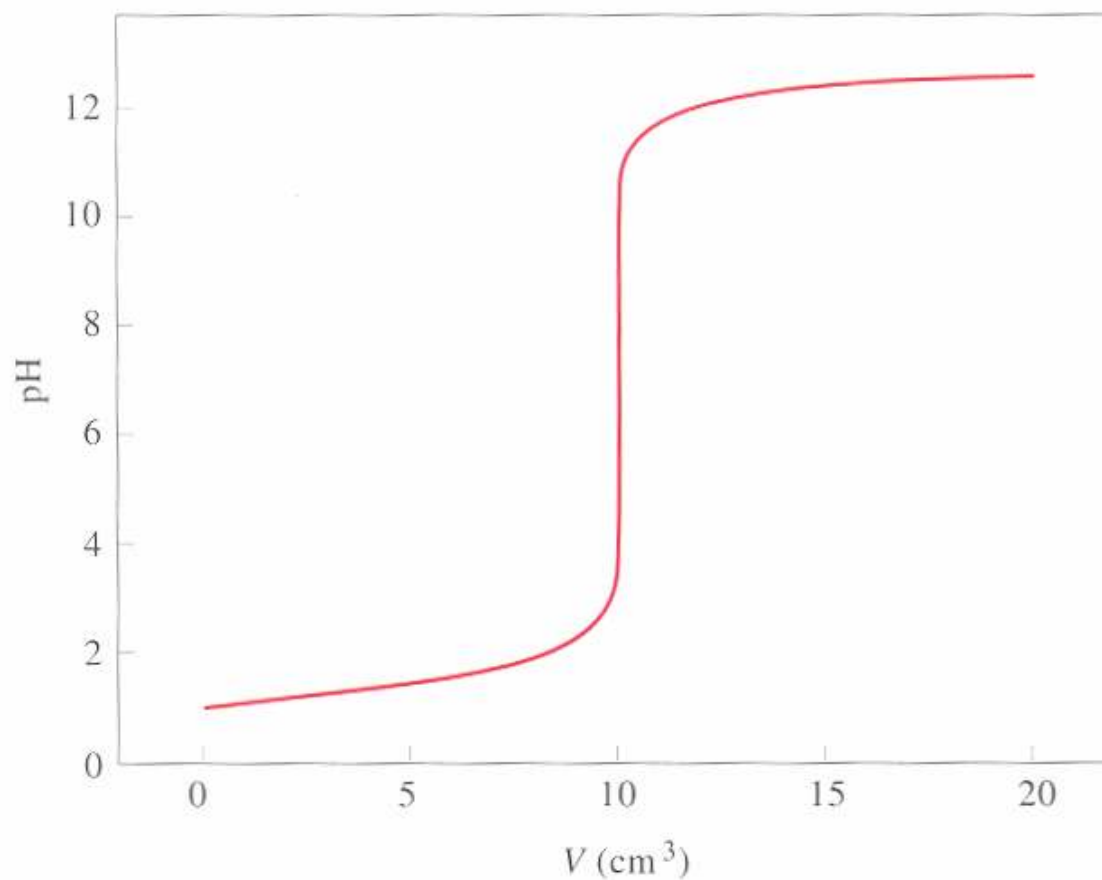
EQUILIBRIO CHIMICO (12f)

Equilibrio acido-base

- Indicatori acido-base

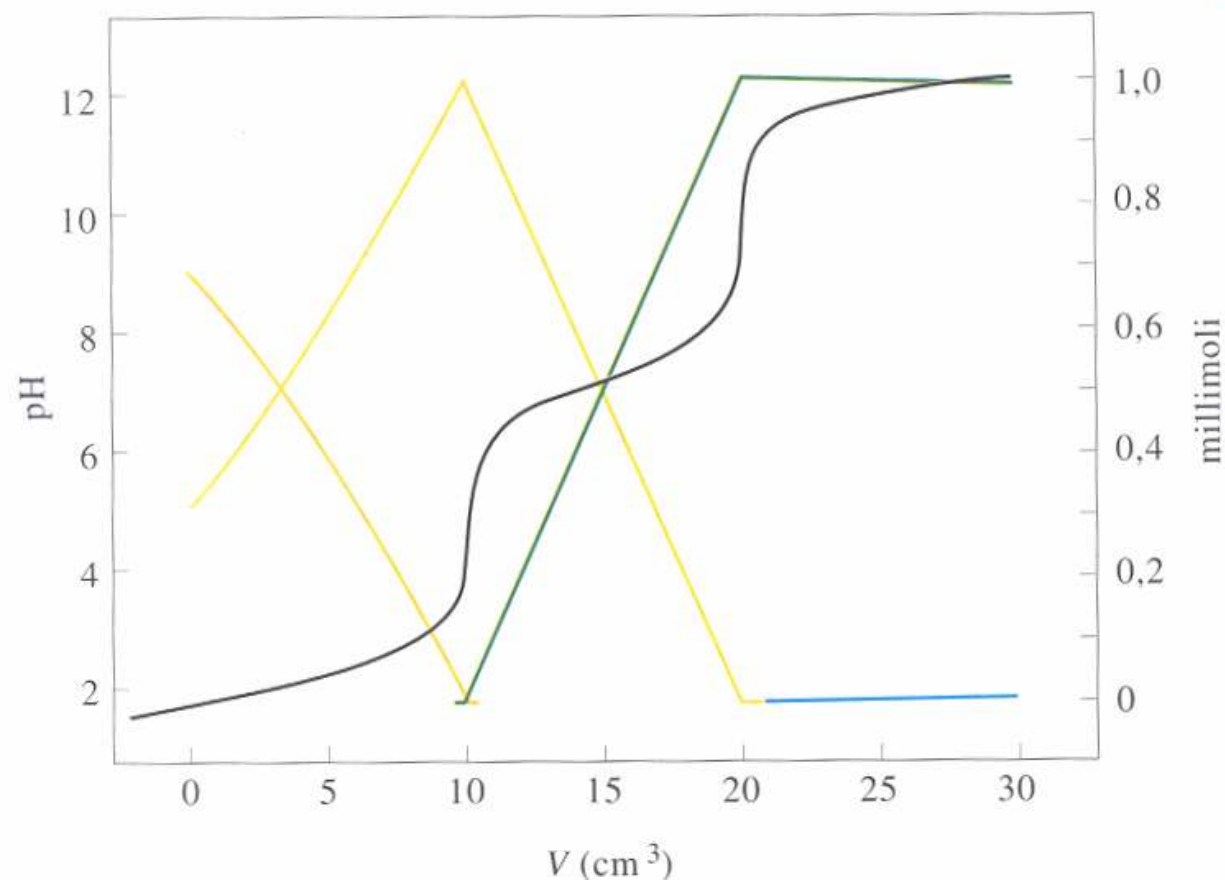
EQUILIBRIO CHIMICO (13)

Titolazioni acido-base

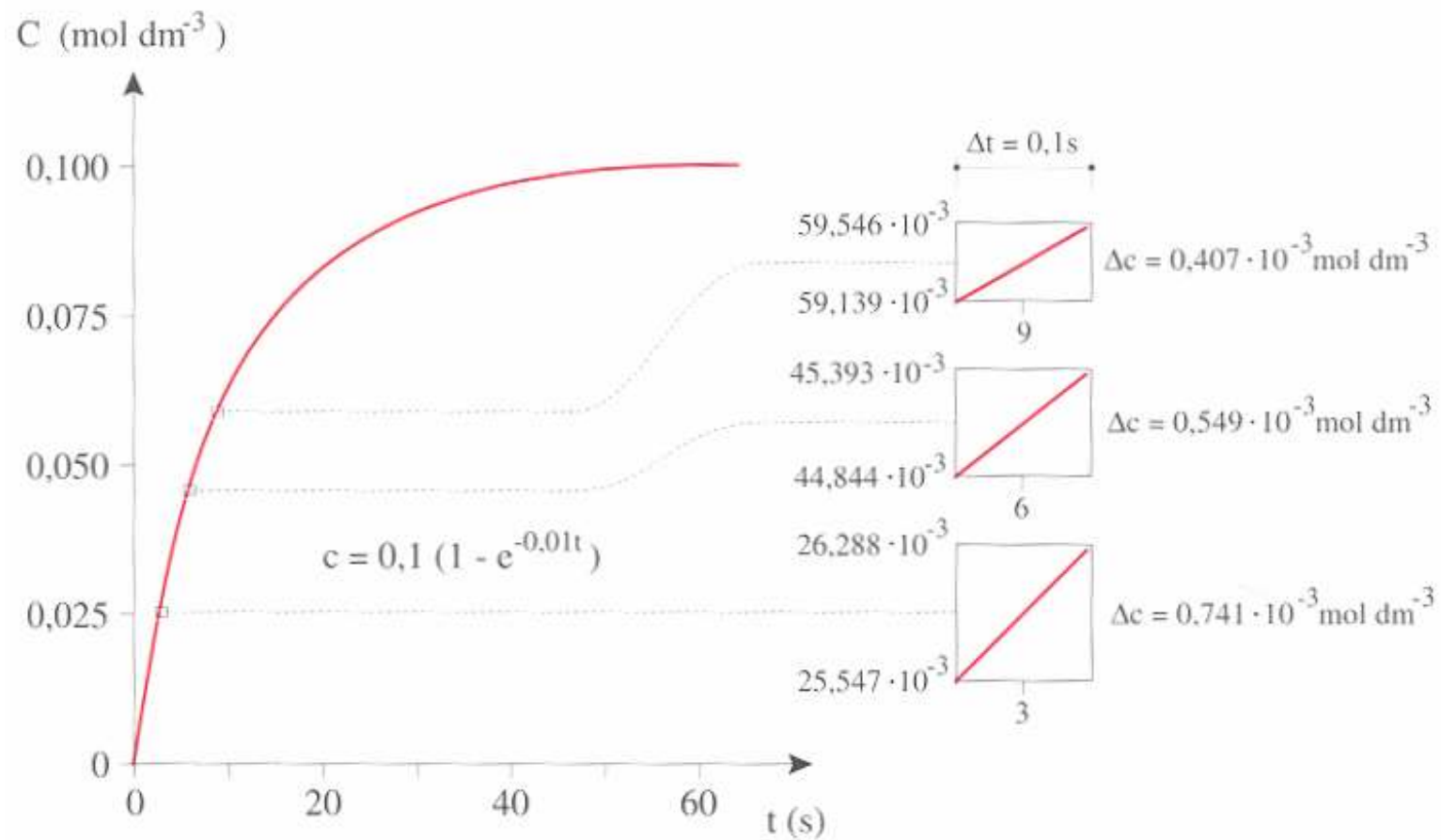


EQUILIBRIO CHIMICO (14)

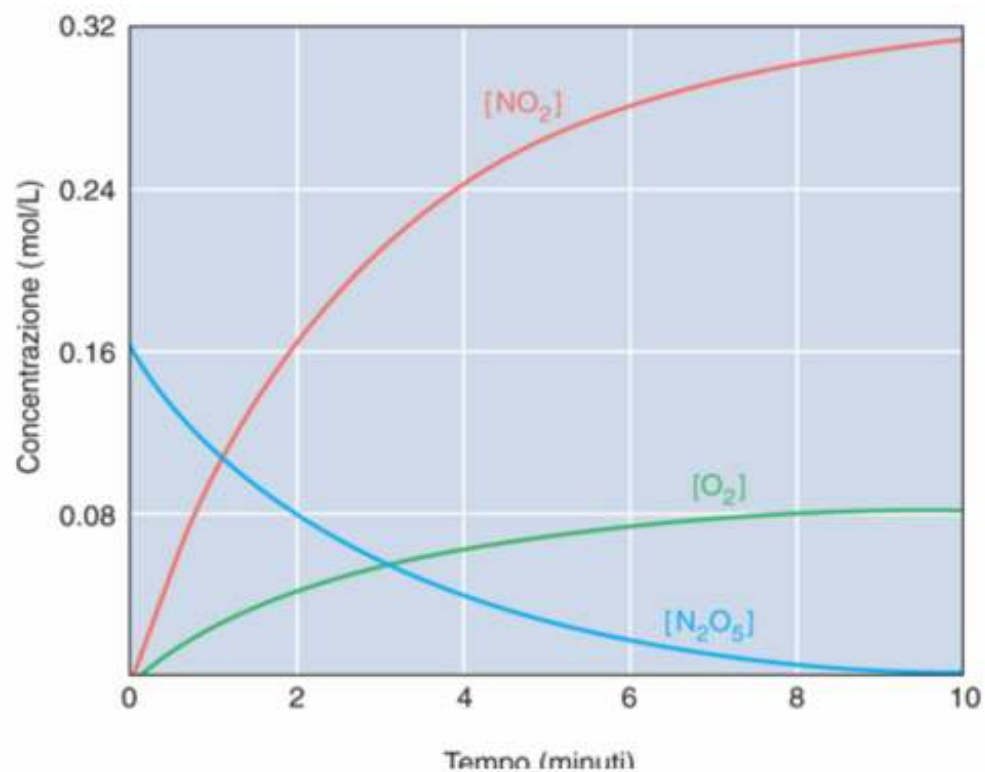
Titolazioni acido-base



CINETICA CHIMICA (1)

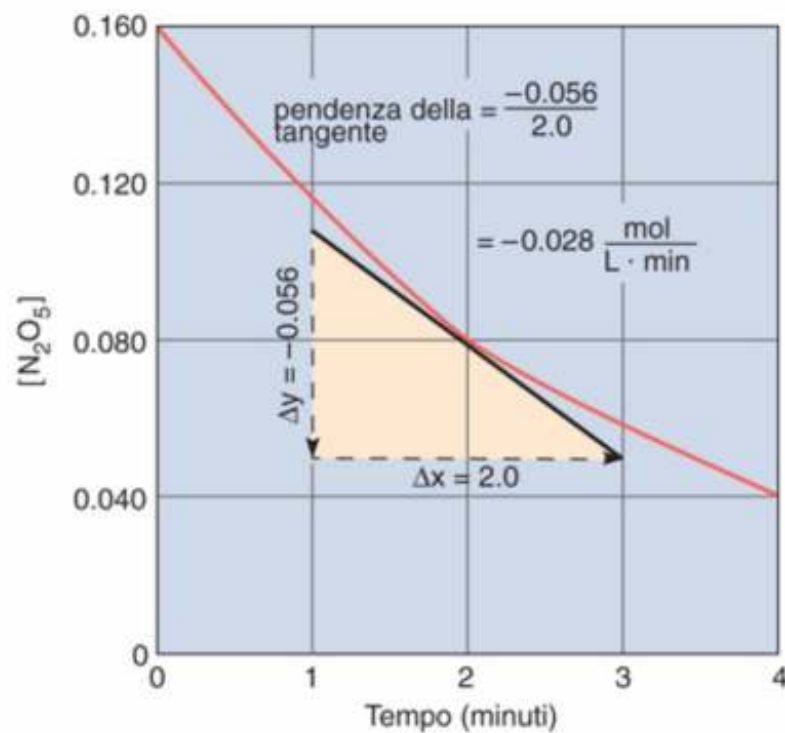


CINETICA CHIMICA (2)



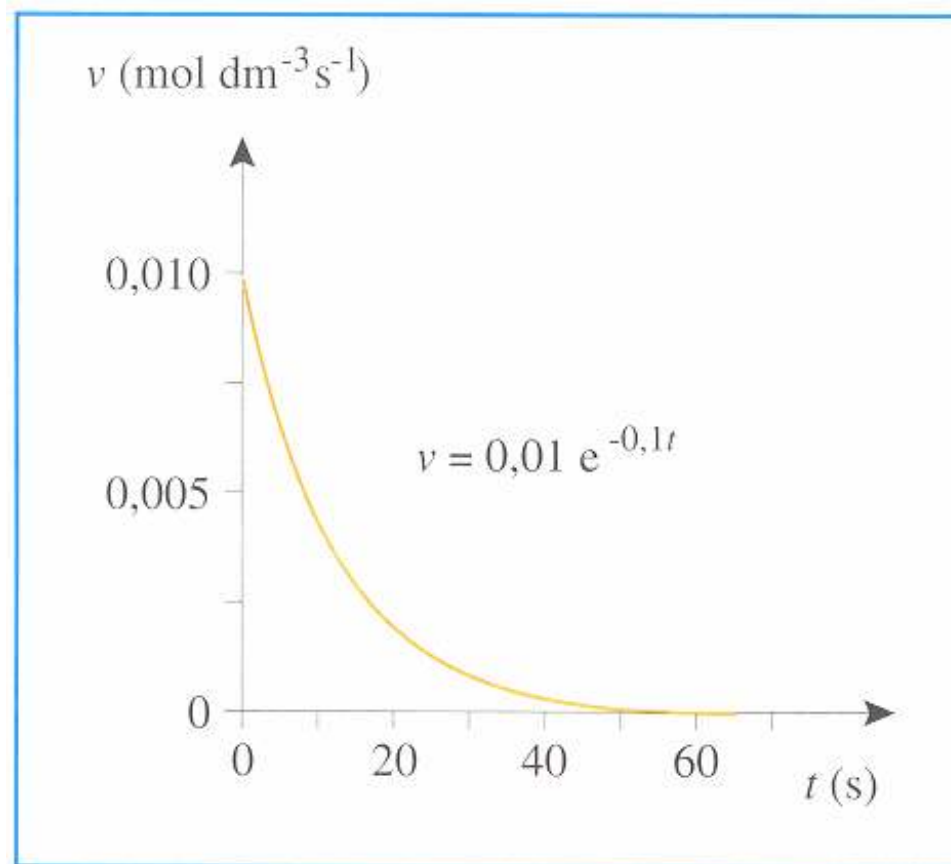
Variazioni di concentrazione nei reagenti e nei prodotti con il tempo. Per la reazione: $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, le concentrazioni di NO_2 e O_2 aumentano con il tempo, mentre quella di N_2O_5 diminuisce. La velocità di reazione è definita come:

CINETICA CHIMICA (3)

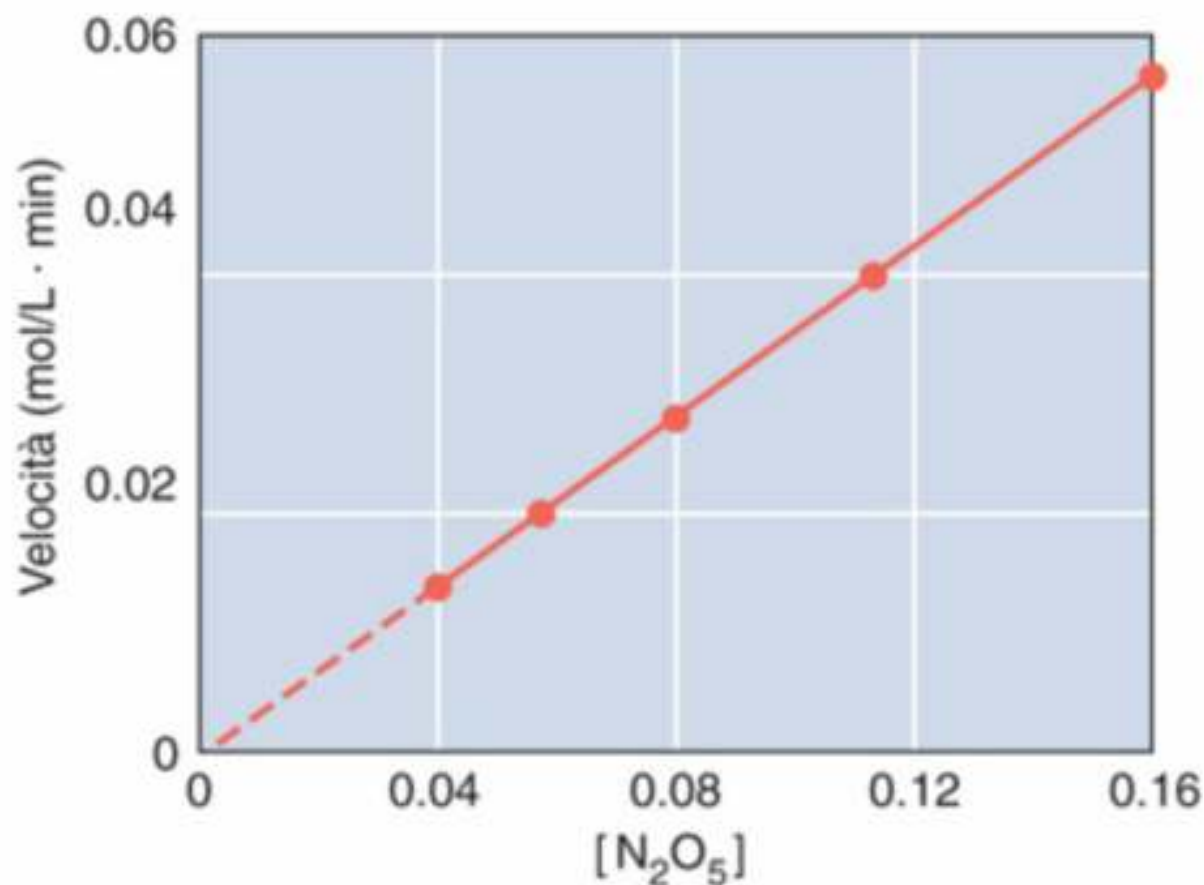


Determinazione della velocità istantanea a una particolare concentrazione. Per determinare la velocità di una reazione, si disegna la curva concentrazione/tempo e si prende la tangente alla curva nel punto desiderato. Nella reazione: $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, sembra che la velocità di reazione quando $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.080 \text{ M}$ sia $0.028 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$.

CINETICA CHIMICA (3)



CINETICA CHIMICA (4)



Il grafico velocità verso concentrazione per la decomposizione di N_2O_5 è una retta. La linea, se estrapolata, passa per l'origine. Questo significa che la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione; cioè, $\text{velocità} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

CINETICA CHIMICA (5)

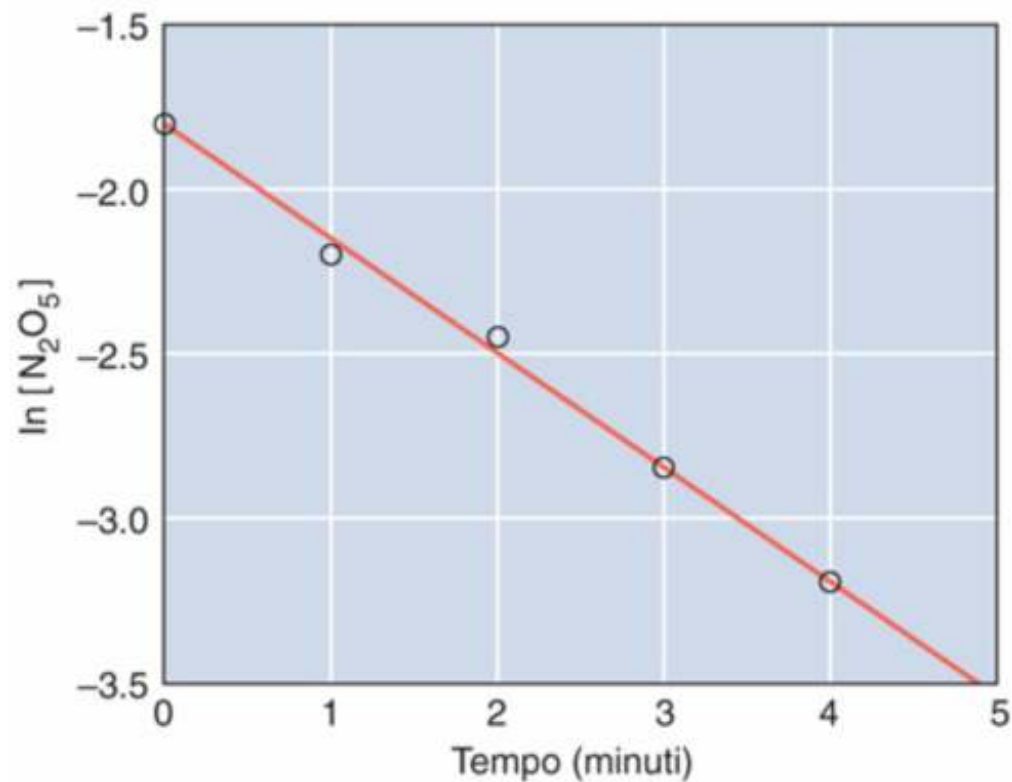
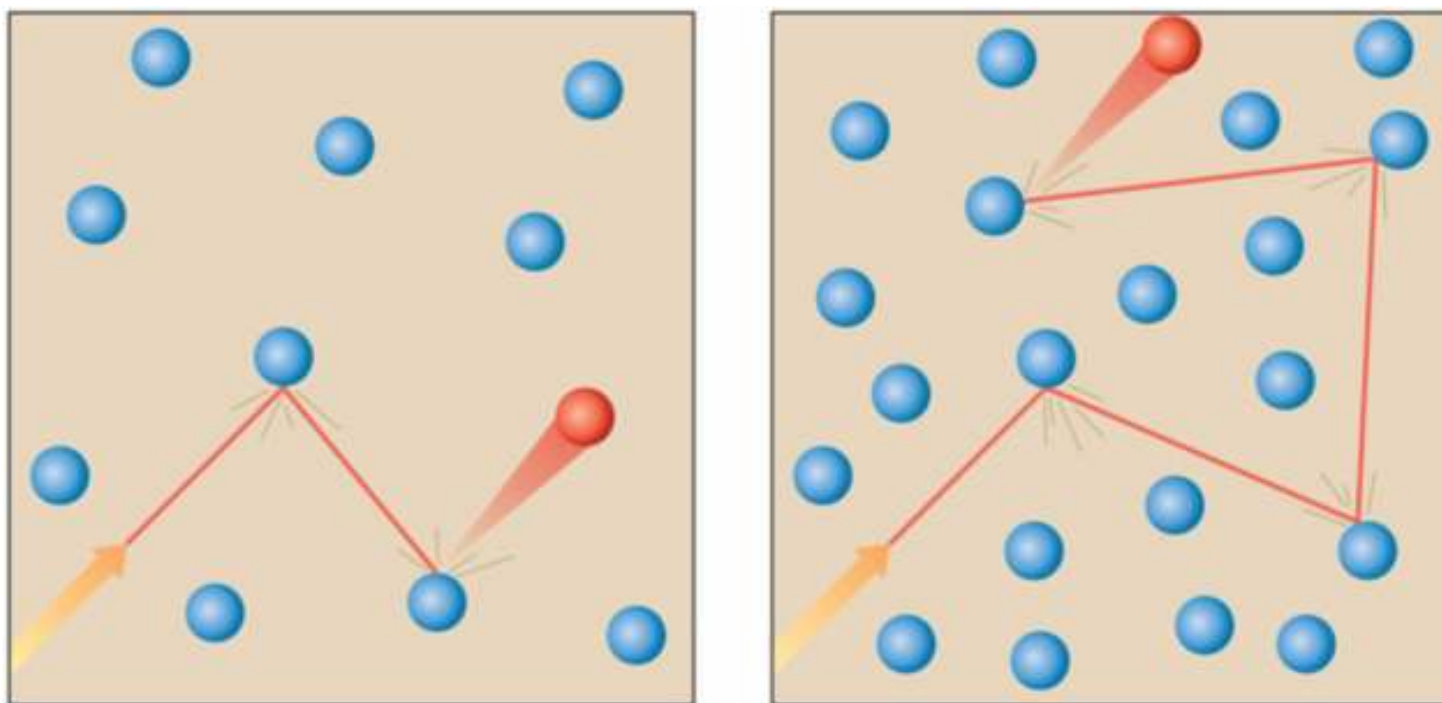


Grafico di una reazione del primo ordine. La costante di velocità per una reazione del primo ordine può essere determinata dalla pendenza della retta di $\ln[A]/\text{tempo}$. Dal grafico dei dati riguardanti la reazione: $\text{N}_2\text{O}_5(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ a 67°C , risulta che la costante di velocità del primo ordine è circa $0.35/\text{min}$.

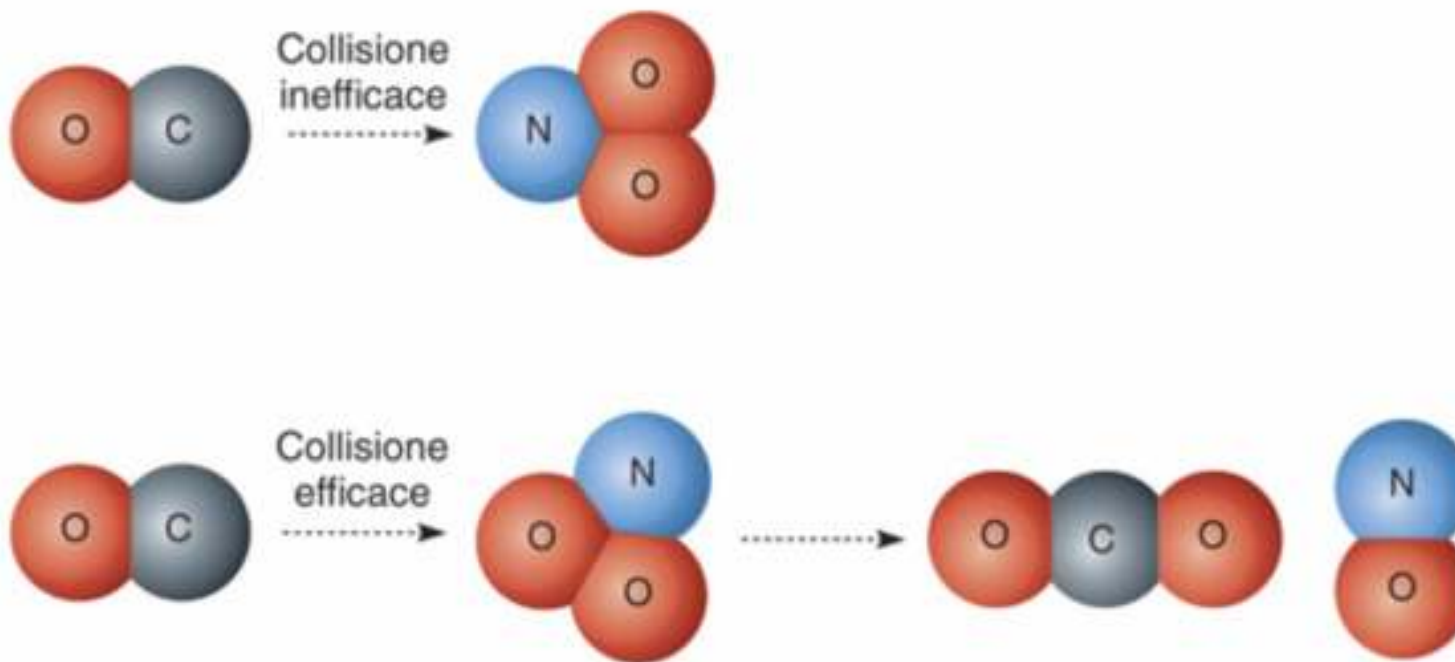
CINETICA CHIMICA (6)



- (a) **Concentrazione e collisioni molecolari.**
Perché avvenga una reazione una molecola rossa deve collidere con una molecola blu.
(a) Una singola molecola rossa si muove tra 10 molecole blu e collide con due di esse ogni secondo. (b) Raddoppiando il numero di molecole blu, il numero di collisioni al secondo si raddoppia a quattro.

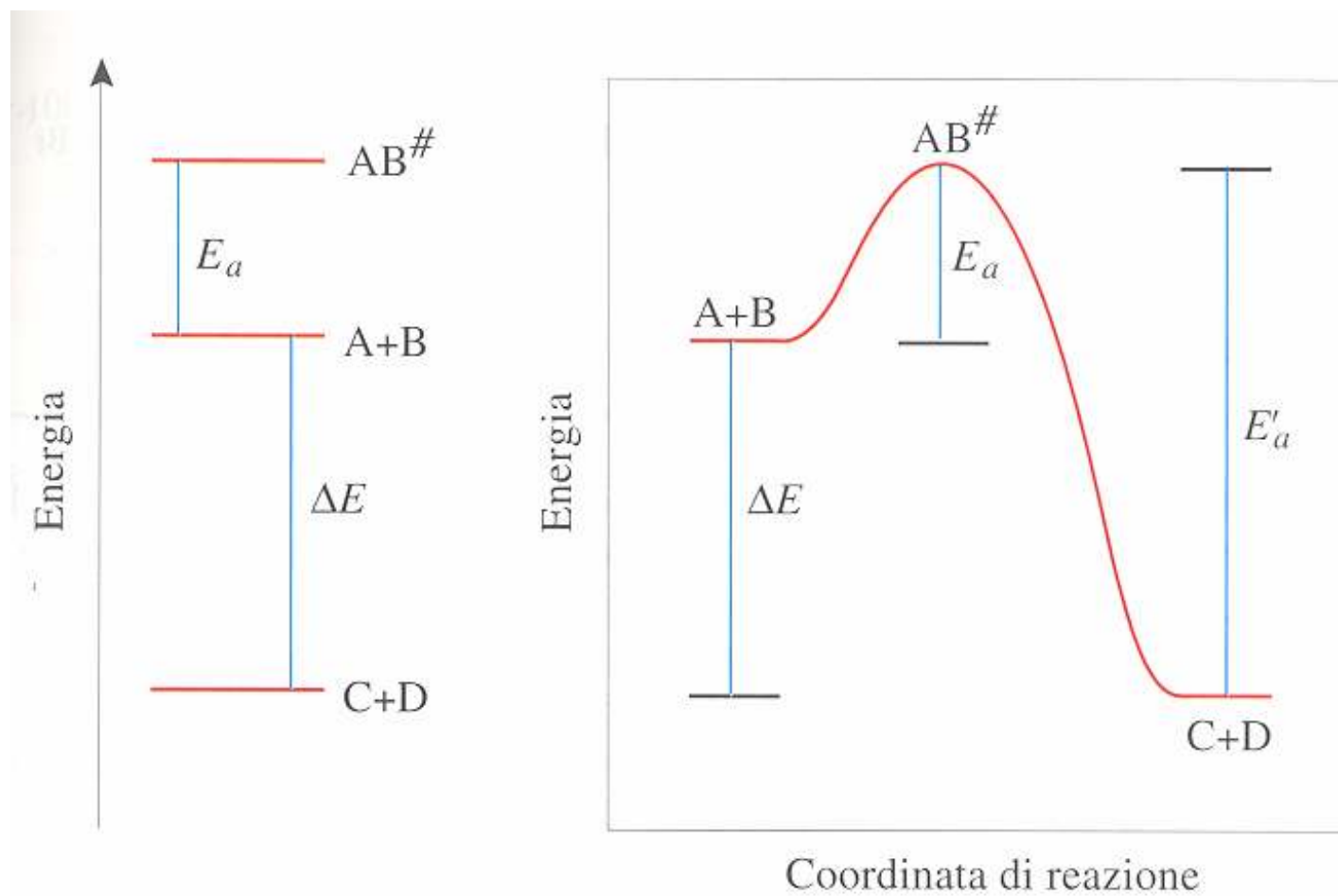
(b)

CINETICA CHIMICA (8)



Collisioni molecolari efficaci e inefficaci. Perché una collisione dia luogo a una reazione, le molecole devono essere orientate correttamente. Per la reazione: $\text{CO(g)} + \text{NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{NO(g)}$, l'atomo di carbonio della molecola di CO deve colpire un atomo di ossigeno della molecola di NO₂, formando il CO₂ come prodotto, e NO come resto.

CINETICA CHIMICA (4)



CINETICA CHIMICA (8)

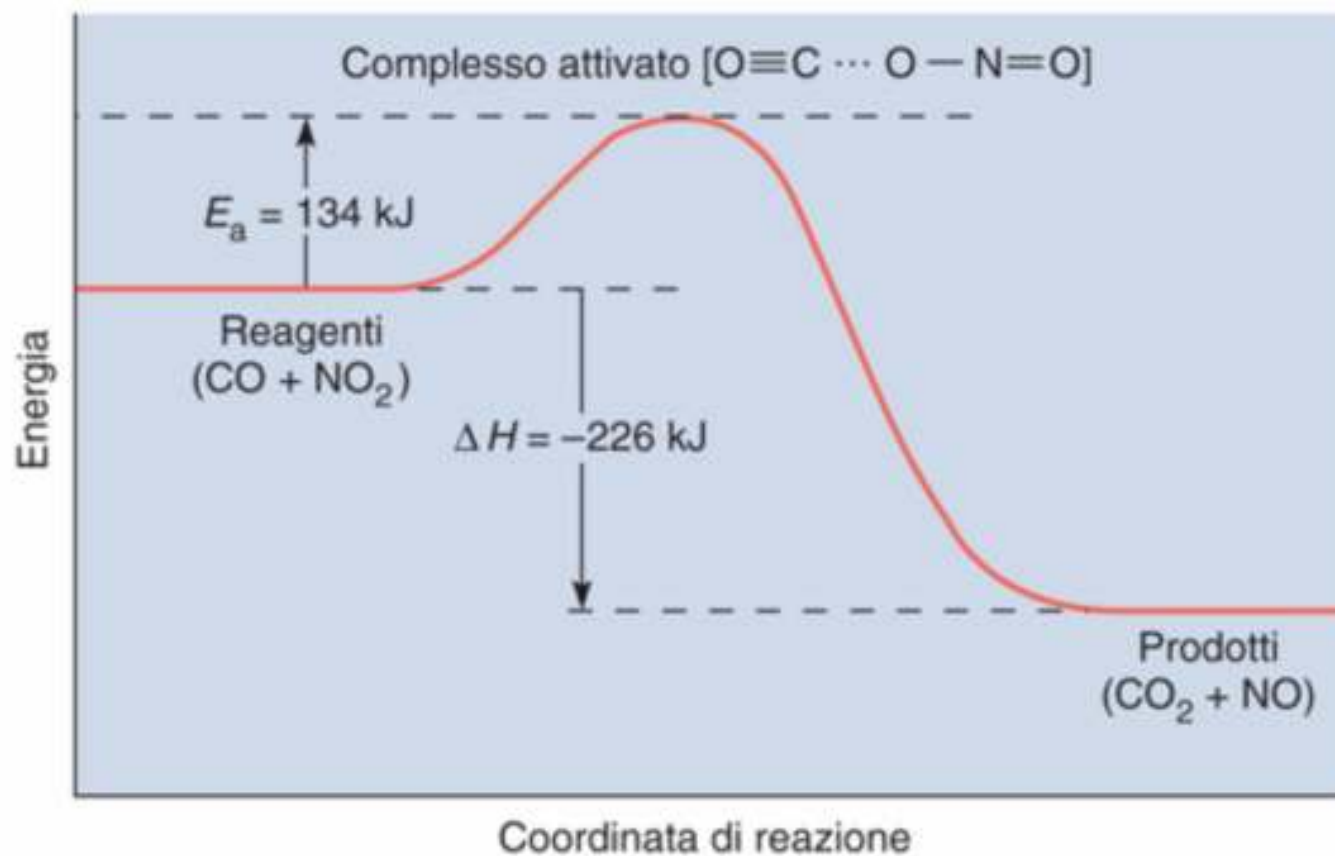
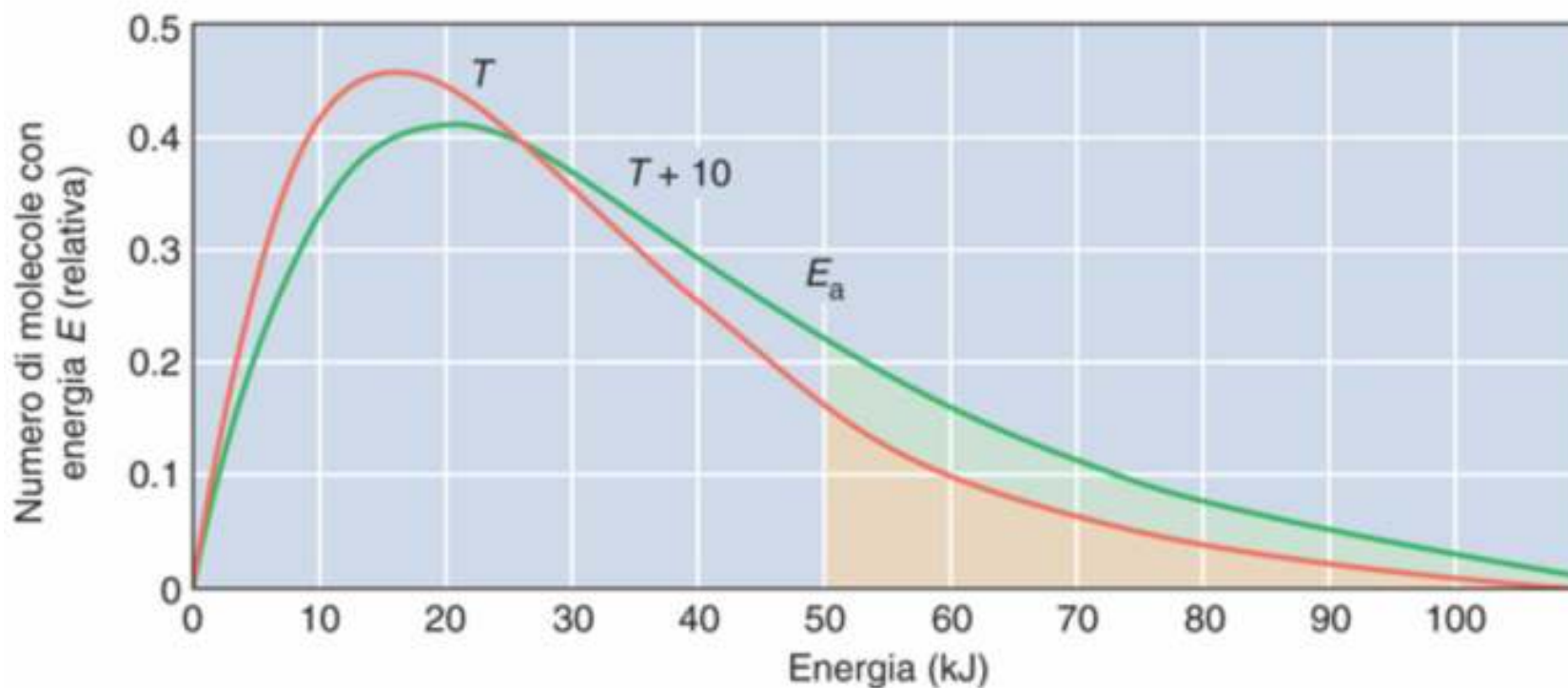


Diagramma dell'energia di reazione. Durante l'innesco della reazione occorre fornire 134 kJ - l'energia di attivazione E_a - ai reagenti per ogni mole di CO che reagisce. Questa energia attiva ogni complesso CO-NO_2 fino al punto in cui la reazione può procedere.

CINETICA CHIMICA (9)



Temperatura ed energia di attivazione. Quando T viene aumentata a $T + 10$, il numero di molecole con energia elevata aumenta. Quindi molte più molecole possiedono un'energia sufficiente a reagire e la reazione avviene più rapidamente. Se E_a è 50 kJ/mol, ogni molecola con un'energia uguale a questa o superiore è in grado di reagire. Il numero di molecole che reagiscono a una temperatura T è rappresentato dall'area verde sotto la curva T , e le molecole che reagiscono alla temperatura $T + 10$ sono rappresentate dall'area verde più l'area gialla sotto la curva $T + 10$.

CINETICA CHIMICA (15)

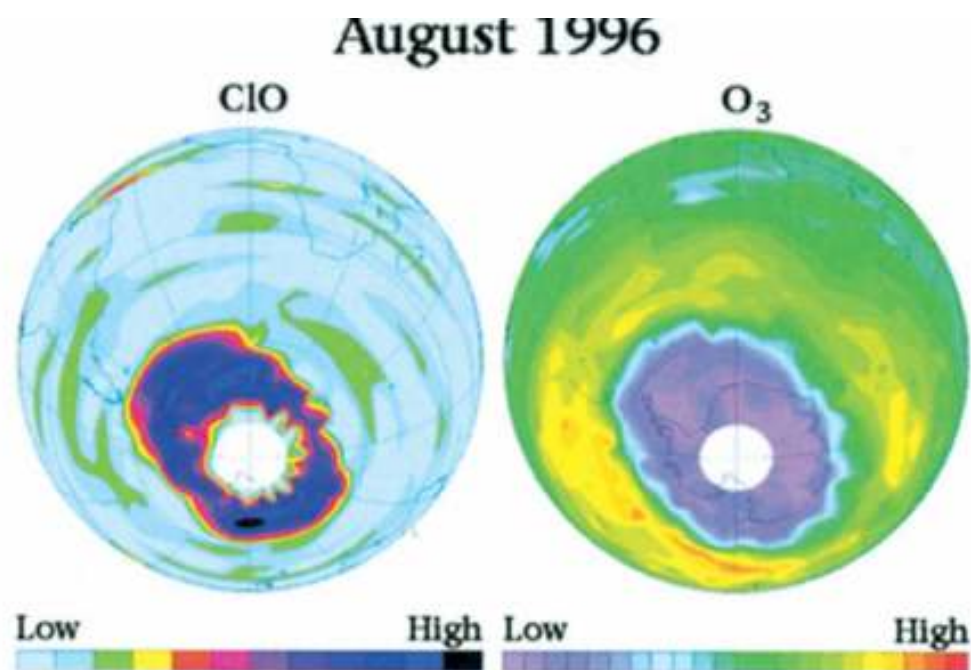


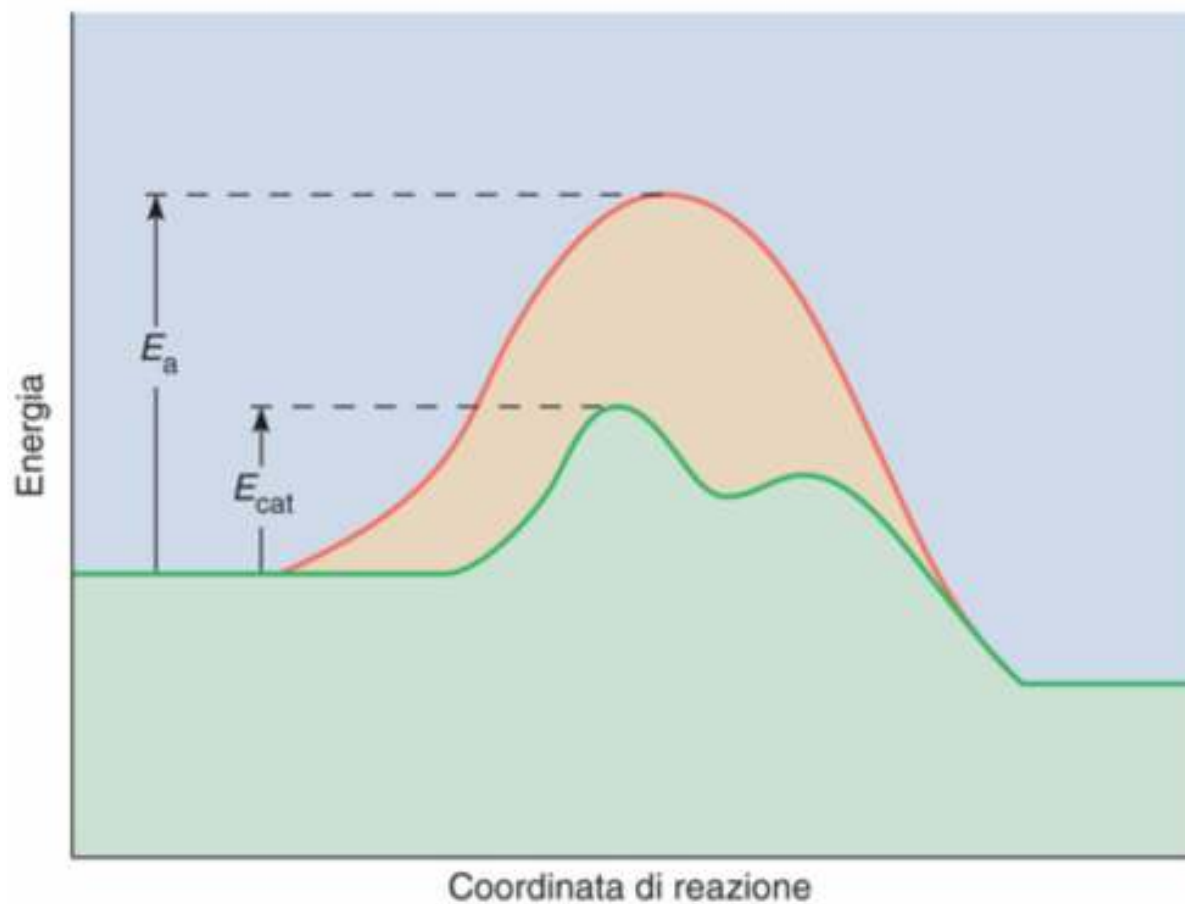
FIGURA A

Il monossido di cloro (ClO) e il buco dell'ozono (O_3) in Antartide nell'Agosto 1996. Il monossido di cloro è la principale forma di cloro responsabile della distruzione dell'ozono. Notate gli alti livelli di ClO (a sinistra) a cui corrispondono bassi livelli di ozono (a destra). (Per gentile concessione della NASA)

Da:
"Chimica, Masterton - Hurley"

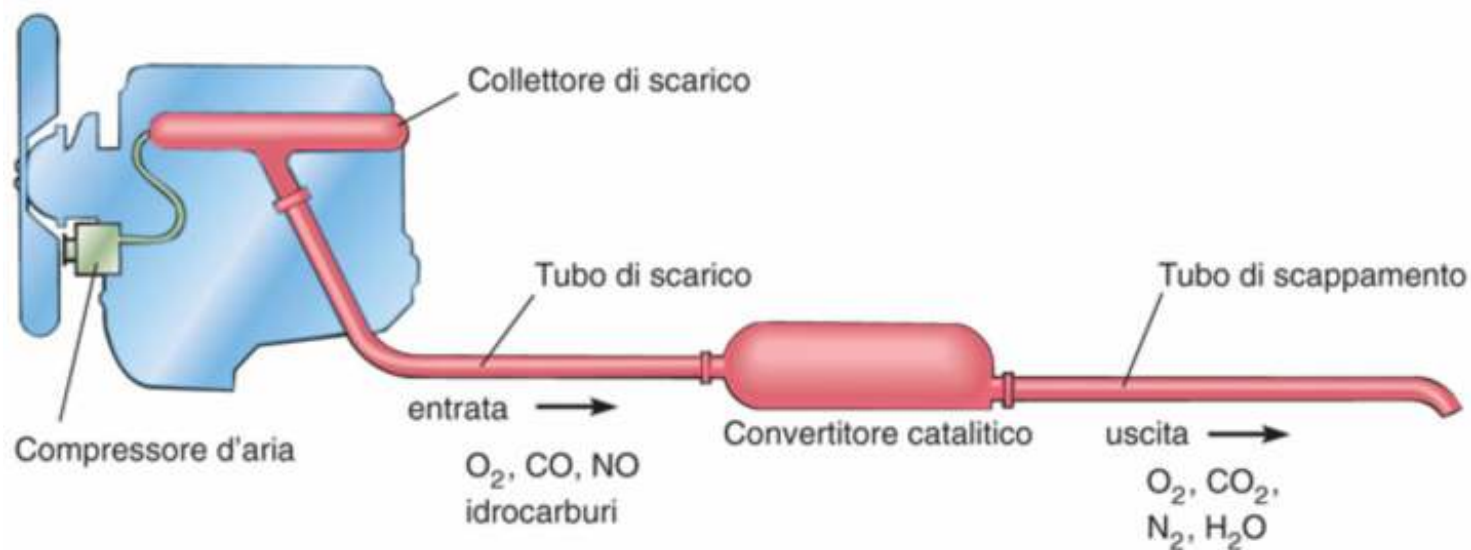


CINETICA CHIMICA (10)



Catalisi ed energia di attivazione. Cambiando il percorso di reazione, un catalizzatore può abbassare l'energia di attivazione richiesta e così accelerare una reazione.

CINETICA CHIMICA (13)



Convertitore catalitico per automobili. I convertitori catalitici contengono un catalizzatore "a tre vie" progettato per convertire CO in CO_2 , gli idrocarburi incombusti in CO_2 e H_2O , e NO in N_2 . I componenti attivi dei catalizzatori sono i metalli preziosi, platino e rodio; talvolta viene usato efficacemente anche il palladio.

CINETICA CHIMICA (14)

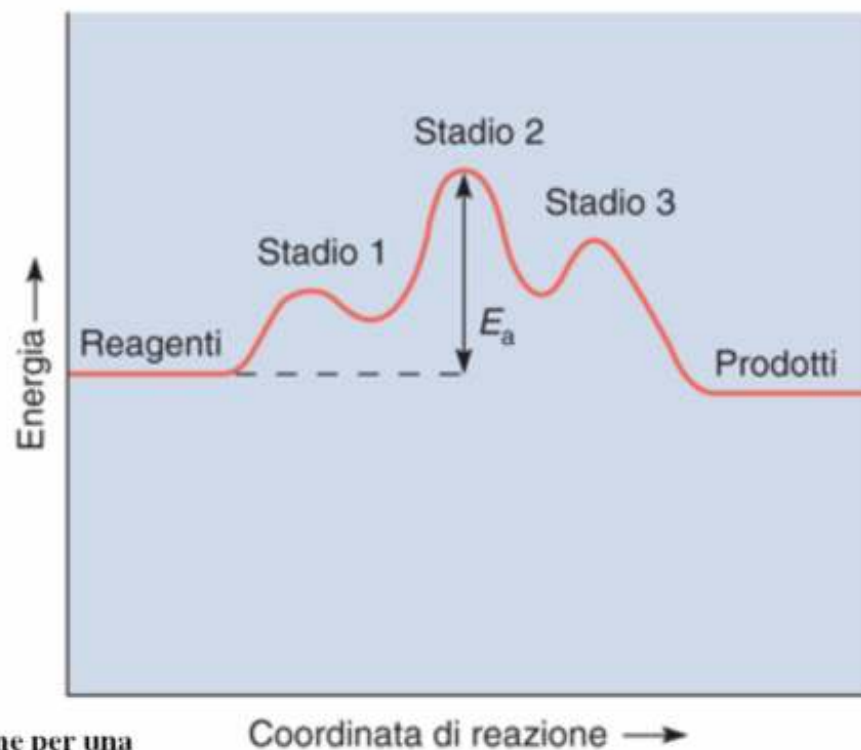


Diagramma di reazione per una reazione con un meccanismo a tre stadi. Il secondo dei tre stadi è quello che determina la velocità di reazione.

ELETTROCHIMICA (1)

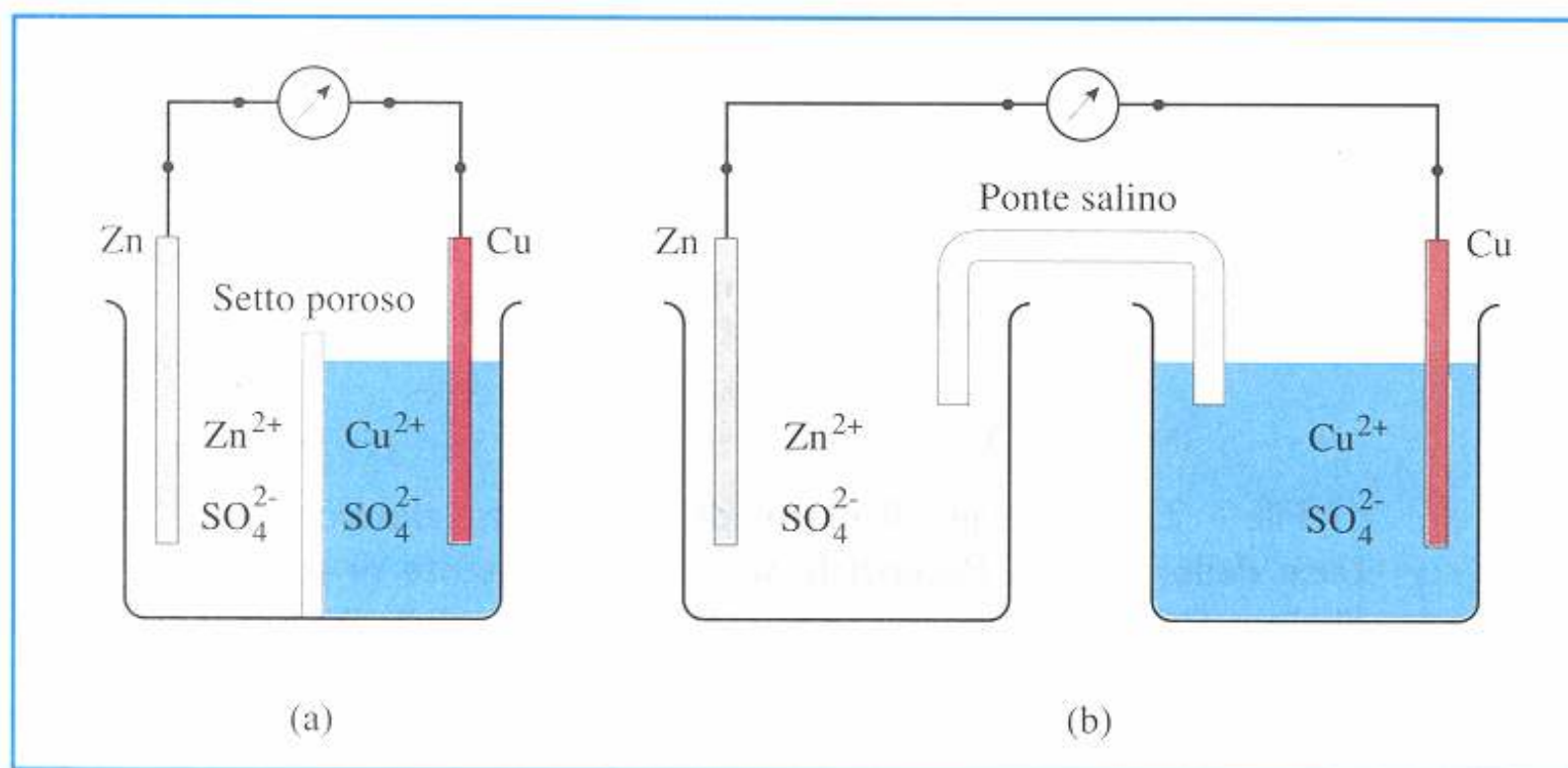
Reazione redox

La reazione redox spontanea Zn–Cu²⁺. Il colore blu dello ione Cu²⁺ in soluzione si attenua (*da sinistra a destra*) man mano che lo ione viene ridotto a Cu metallico che si deposita sulla lamina di zinco immersa nella soluzione.



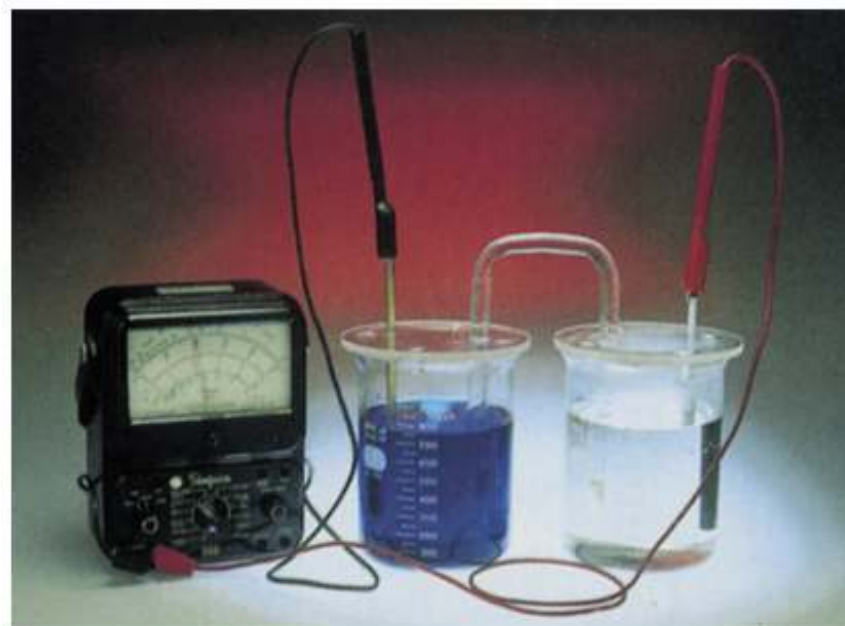
ELETTROCHIMICA (2)

Pila Daniell



ELETTROCHIMICA (3)

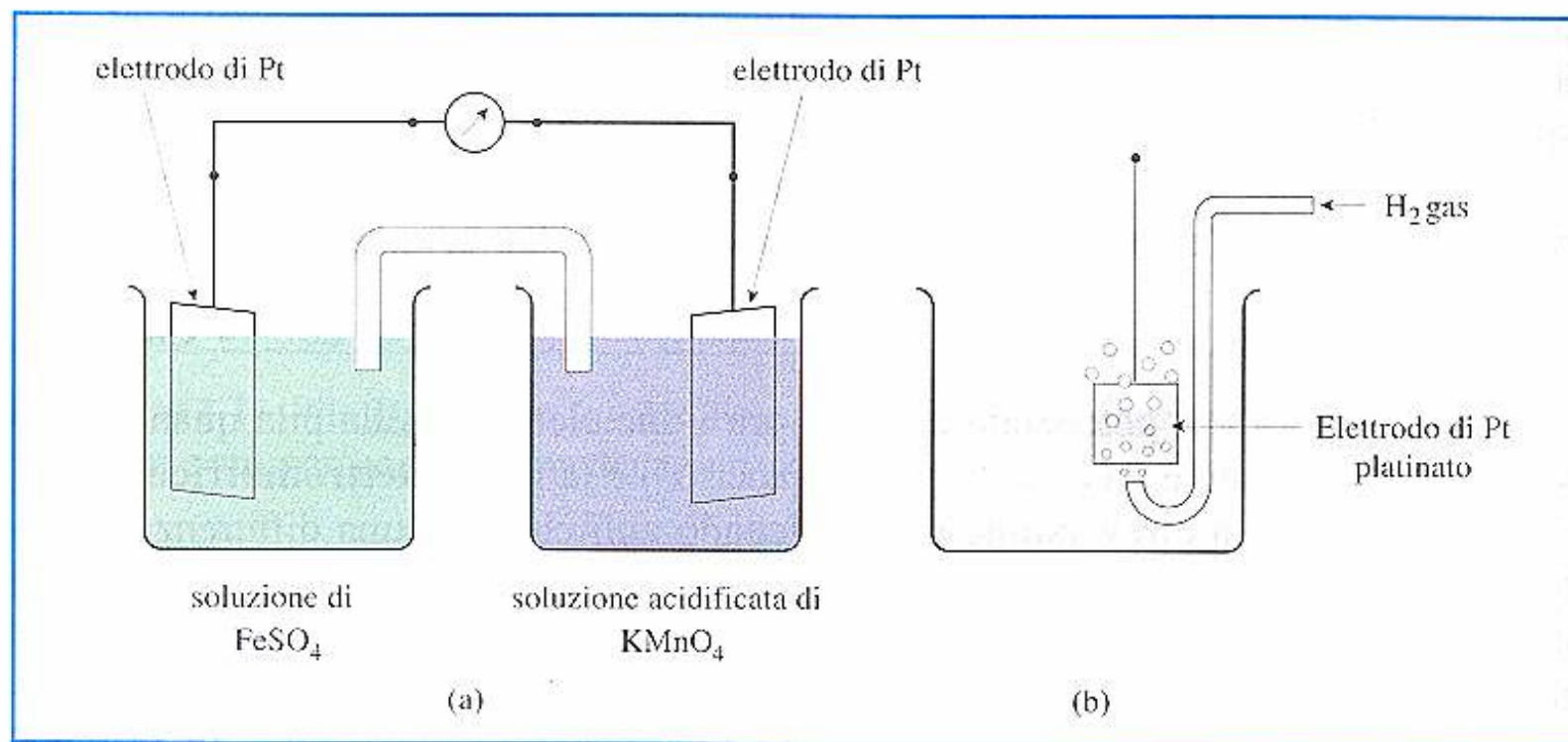
Pila Daniell



Una cella voltaica Zn–Cu²⁺. In questa cella voltaica, un voltmetro (*a sinistra*) è collegato a una semi-cella consistente in un catodo di Cu immerso in una soluzione blu di ioni Cu²⁺ e una semi-cella consistente in un anodo di Zn in una soluzione di ioni Zn²⁺ incolori. In questa cella si verifica la seguente reazione spontanea: $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$. Il ponte salino permette agli ioni di passare da una soluzione all'altra per completare il circuito e, allo stesso tempo, impedisce il contatto diretto tra atomi Zn e ioni Cu²⁺.

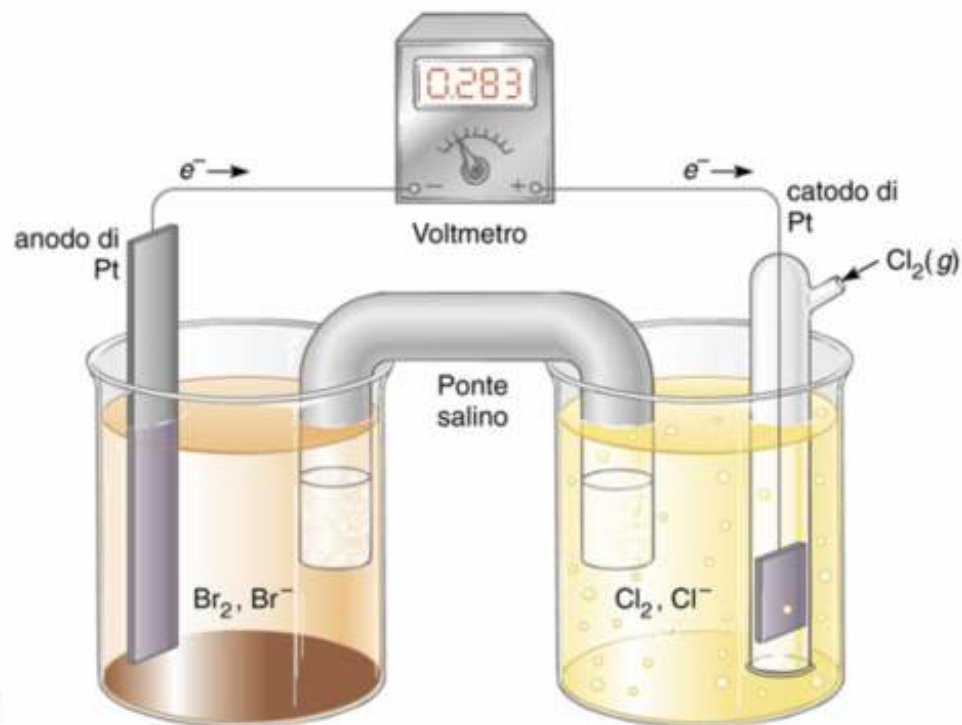
ELETTROCHIMICA (4)

Pile con elettrodi inerti di supporto



ELETTROCHIMICA (5)

Pile con elettrodi inerti di supporto



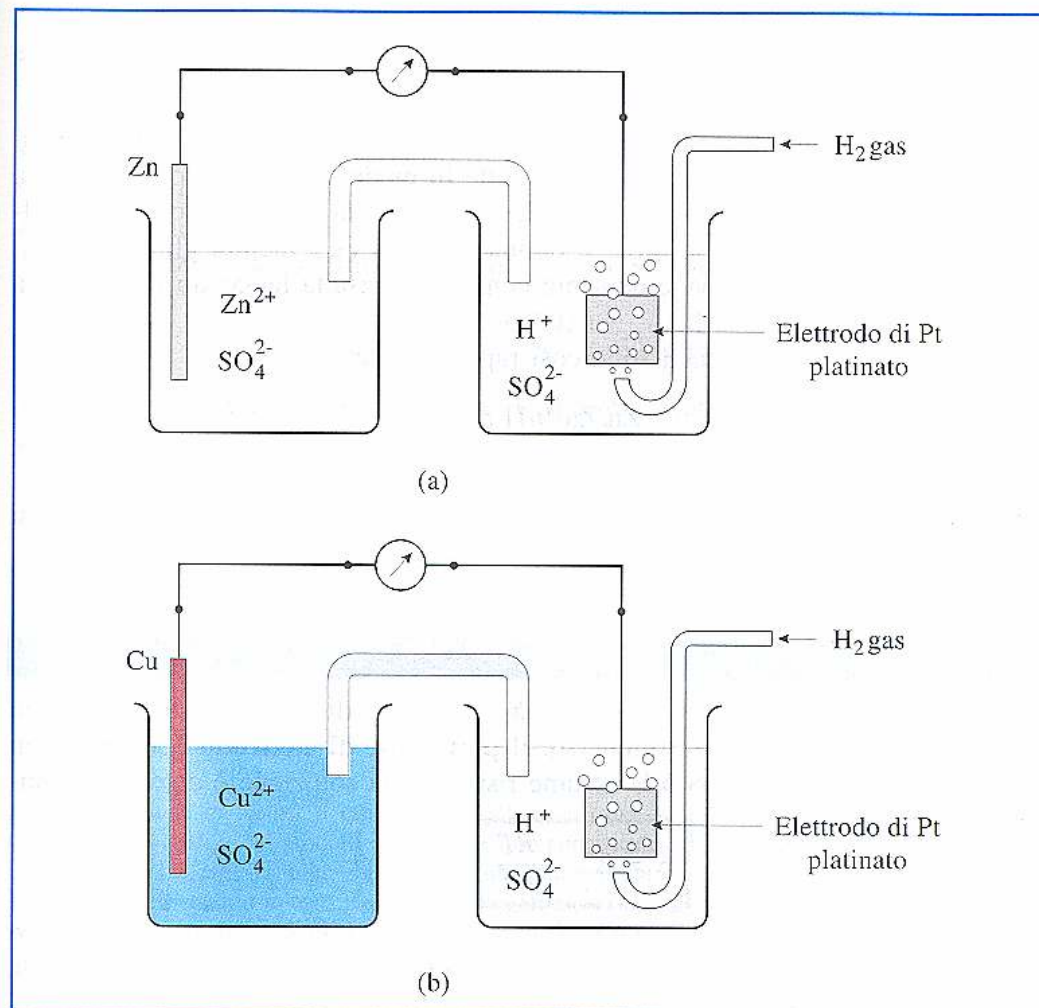
Una cella voltaica $\text{Cl}_2\text{--Br}^-$. In questa cella, la reazione spontanea della cella è



Entrambi gli elettrodi sono di platino; quello di sinistra è l'anodo e quello di destra il catodo.

ELETTROCHIMICA (6)

Pile con elettrodi di idrogeno



ELETTROCHIMICA (7)

Pile con elettrodi inerti di supporto



Una cella voltaica Zn–H₂. L'idrogeno gassoso viene fatto gorgogliare su di un elettrodo di platino circondato da una soluzione contenente ioni H⁺. La reazione spontanea della cella è:



L'elettrodo di platino non partecipa alla reazione.

ELETTROCHIMICA (8)

Equazione di Nernst

$$aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots \quad K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \text{all'equilibrio}$$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \text{fuori equilibrio}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Pile di concentrazione

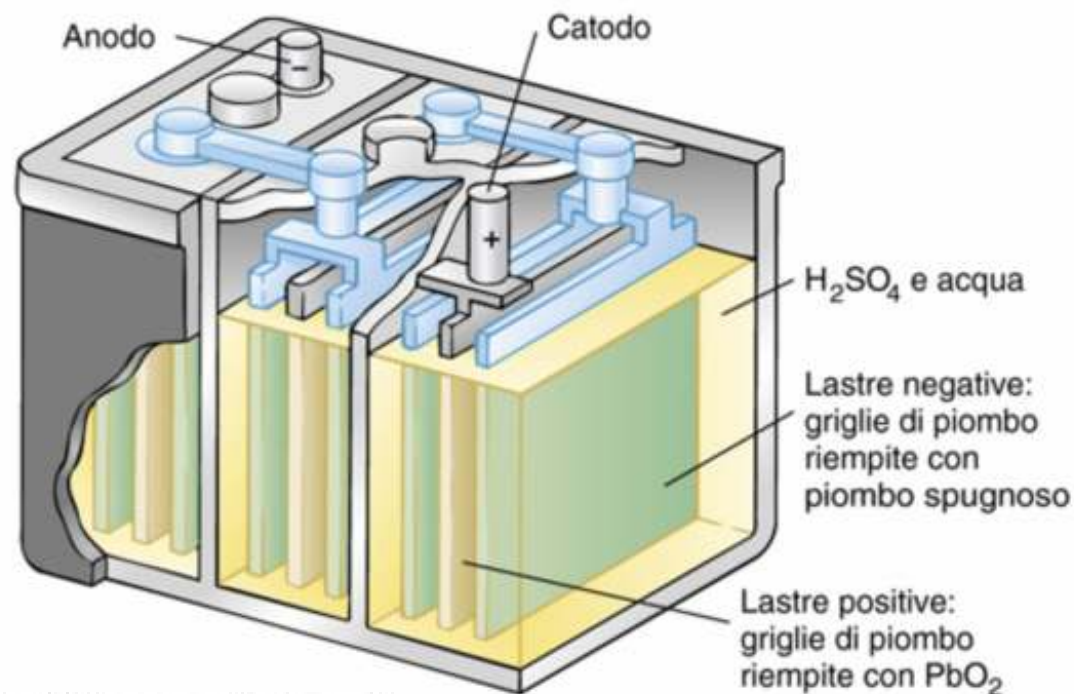
ELETTROCHIMICA (9)

Potenziali standard di riduzione

Semireazione di riduzione	E° (V)	Semireazione di riduzione	E° (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,0401	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,931	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,868	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,71	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,37	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,595
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,185	$\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,62
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$	-1,175	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,7973
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,7618	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,7996
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,851
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,934
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,499	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,983
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,447	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,0873
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,4030	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,28	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,224
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,257	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- = \text{V}^{2+}$	-0,255	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,35827
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,1375	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,1262	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,423
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,0000	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Elettrodo a calomelano (KCl saturo)	0,2412	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,247	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,3419	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,358	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,866

ELETTROCHIMICA (13)

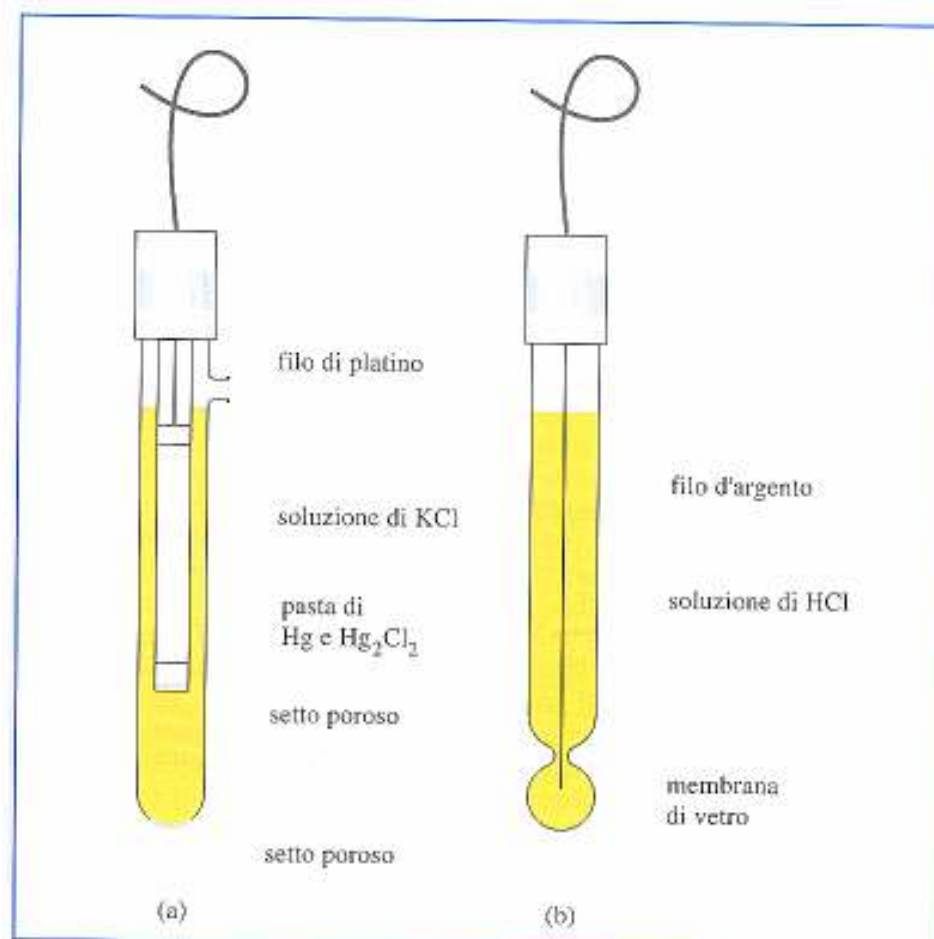
Accumulatori a piombo



Accumulatore al piombo. I tre vantaggi dell'accumulatore al piombo sono la sua capacità di fornire grandi quantità di energia in poco tempo, la facilità di ricaricarsi ed un voltaggio quasi costante da carica a scarica. Uno svantaggio è il suo alto rapporto massa/energia.

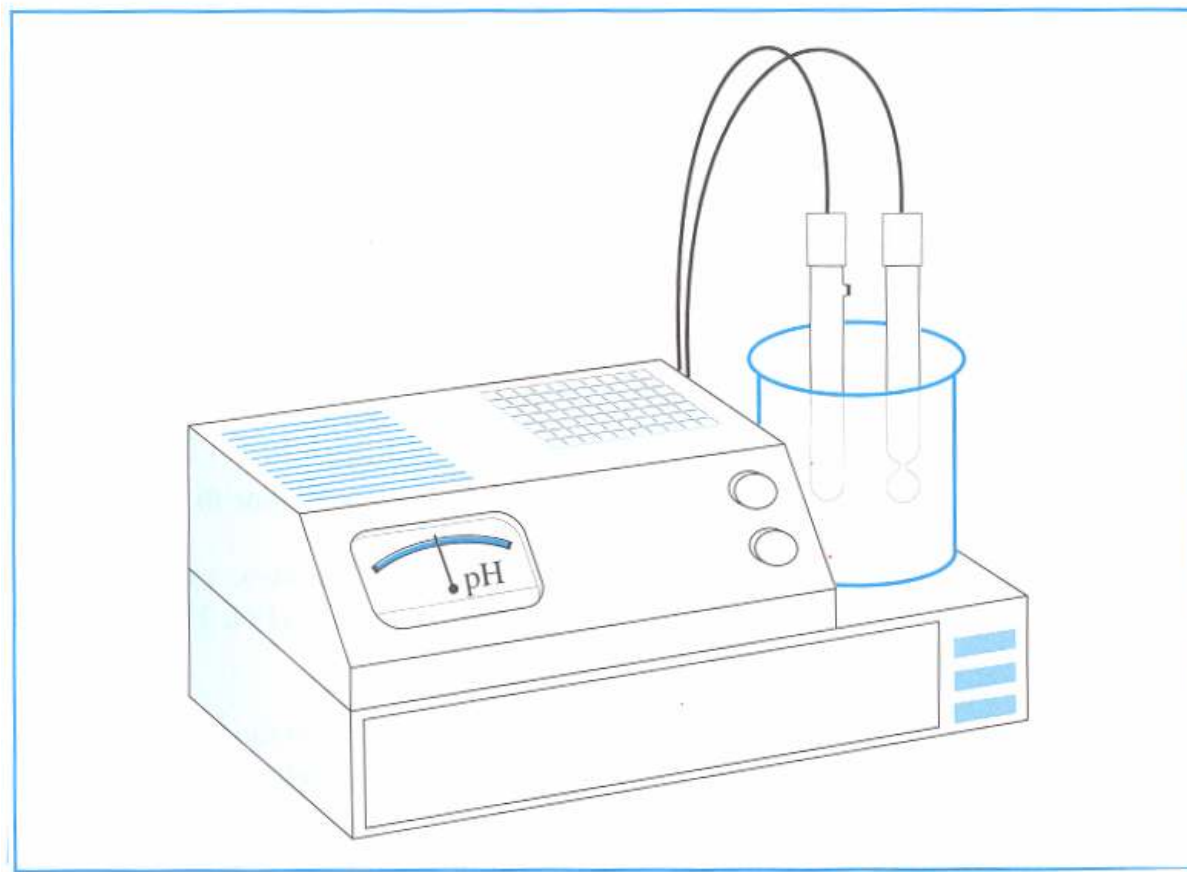
ELETTROCHIMICA (10)

Elettrodo a calomelano ed elettrodo a vetro



ELETTROCHIMICA (11)

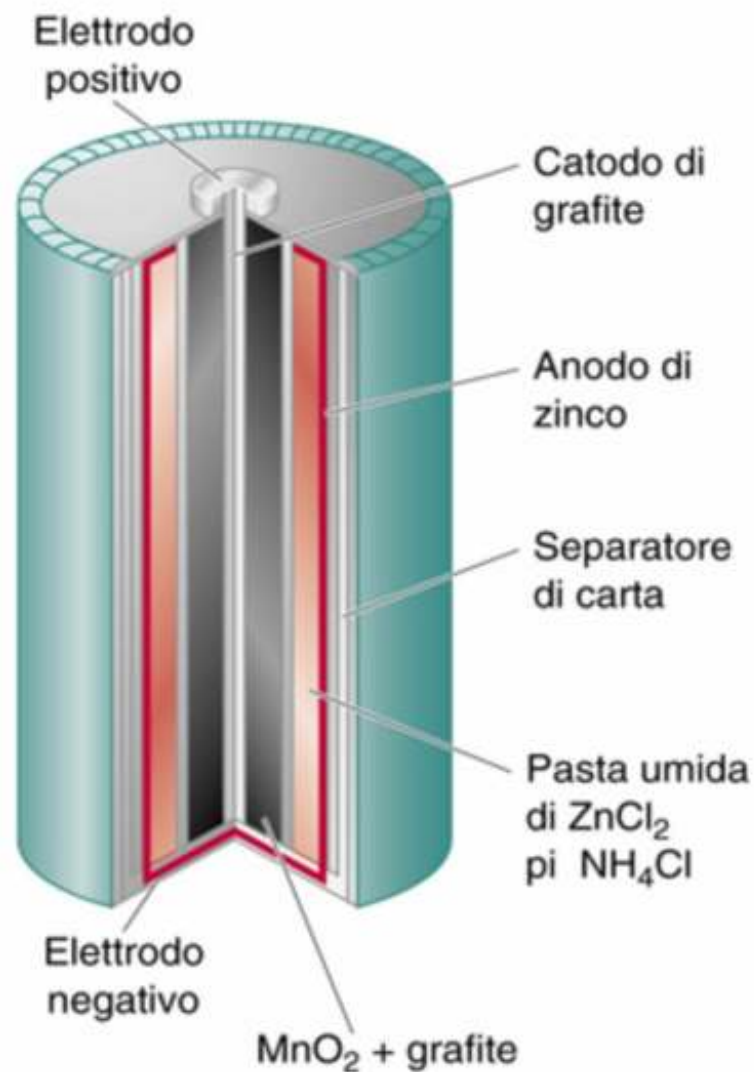
Misura potenziometrica del pH



ELETTROCHIMICA (12)

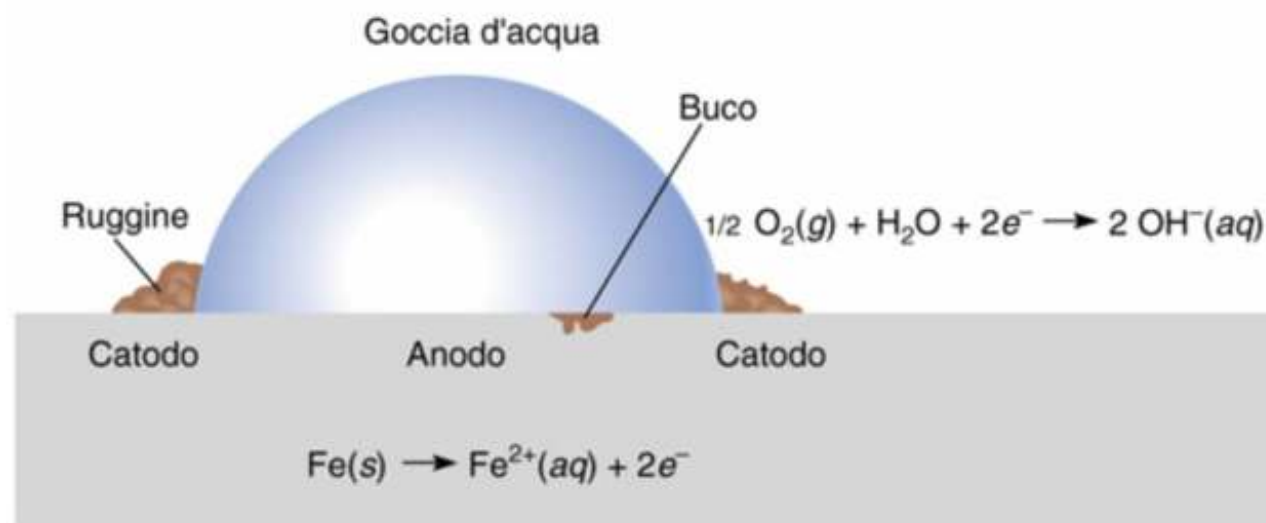
Pila Leclanché

Pila a secco Zn-MnO₂. Questa pila produce 1.5 V e libera una corrente di circa mezzo ampere per 6 ore.



ELETTROCHIMICA (14)

Corrosione del ferro

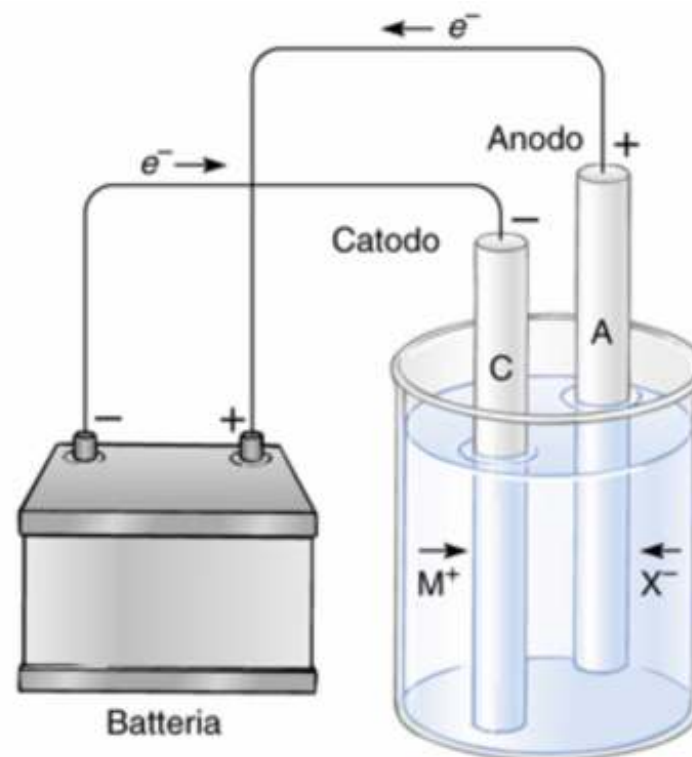


Corrosione del ferro sotto una goccia d'acqua. Gli ioni Fe^{2+} migrano attraverso i bordi della goccia, dove precipitano sotto forma di $\text{Fe}(\text{OH})_2$, che poi si trasforma in $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ELETTROCHIMICA (15)

Elettrolisi

Rappresentazione schematica di una cella elettrolitica. Gli elettroni entrano nel catodo da una sorgente esterna. I cationi si muovono verso il catodo dove vengono ridotti e gli anioni si muovono verso l'anodo dove vengono ossidati.



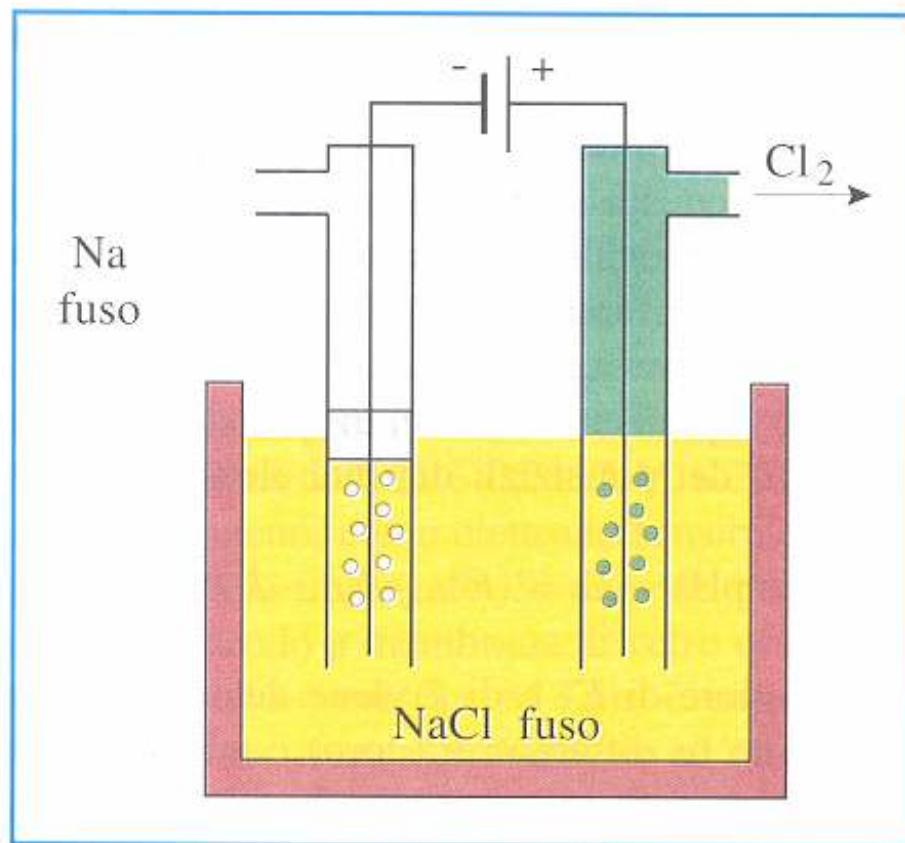
Legge di Faraday

La quantità di sostanza che si forma (o si consuma) in un processo elettrochimico corrisponde alla quantità di elettricità che passa attraverso la cella.

$$i n = n_{\text{elettroni}} = I t F$$

ELETTROCHIMICA (16)

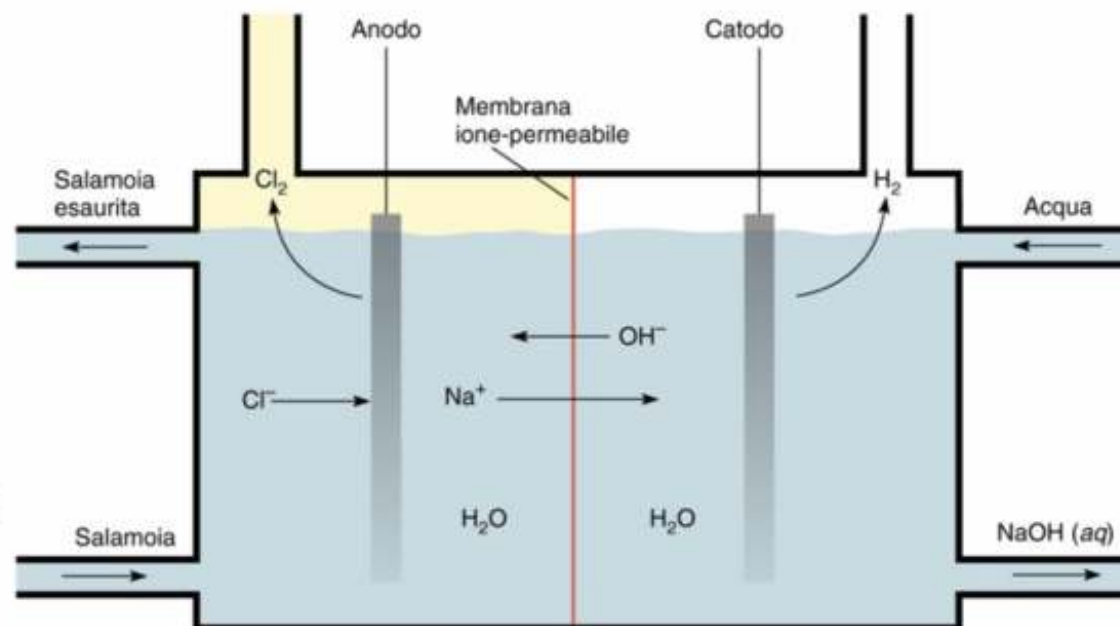
Elettrolisi di NaCl fuso



ELETTROCHIMICA (17)

Elettrolisi di soluzione concentrata di NaCl

Elettrolisi di NaCl acquoso (salamoia). Le semi-celle anodica e catodica sono separate da una membrana che è permeabile agli ioni ma non all'acqua. Così il flusso di ioni mantiene il bilanciamento delle cariche. I prodotti, NaOH(aq) , Cl_2 e H_2 , sono tutti prodotti chimici di interesse industriale.



ELETTROCHIMICA (18)

Elettrolisi di soluzioni acquose di cloruro di sodio

ossidazione anodica $2 \text{Cl}^- (aq) \rightarrow \text{Cl}_2 (g) + 2 e^-$ oppure $6 \text{H}_2\text{O} (aq) \rightarrow \text{O}_2 (g) + 4 \text{H}_3\text{O}^+ (aq) + 4 e^-$

riduzione catodica $2 \text{H}_2\text{O} (aq) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 (g) + 2 \text{OH}^- (aq)$ oppure $\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na} (amalgama)$

reazione completa $2 \text{Cl}^- (aq) + 2 \text{H}_2\text{O} (aq) \rightarrow \text{Cl}_2 (g) + \text{H}_2 (g) + 2 \text{OH}^- (aq)$

oppure $2 \text{H}_2\text{O} (aq) \rightarrow 2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g)$

oppure $2 \text{Cl}^- (aq) + 2 \text{Na}^+ (aq) \rightarrow \text{Cl}_2 (g) + 2 \text{Na} (amalgama)$

Termodinamica chimica (0)

Lavoro e calore

Primo principio della termodinamica

Termochimica

Secondo principio della termodinamica

Energia libera di Gibbs

Equilibrio chimico ed energia libera di Gibbs

Costante di equilibrio e temperatura

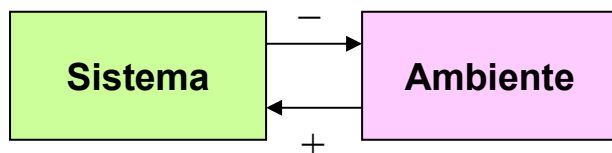
Termodinamica delle pile

Spontaneità delle reazioni: contributo entalpico e contributo entropico

Termodinamica chimica (1)

Lavoro e calore

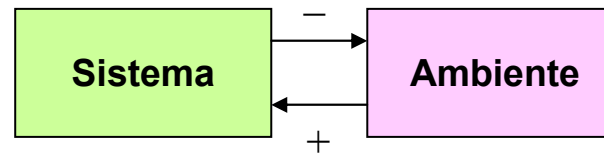
lavoro



$$dL = Fds$$

$$dL = PdV \quad L = \int PdV \quad L = P\Delta V$$

calore



$$C = dQ/dT$$

$$dQ_v = C_v dT \quad dQ_p = C_p dT$$

$$Q_v = n \int C_v dT \quad Q_p = n \int C_p dT$$

$$Q_v = n C_v \Delta T \quad Q_p = n C_p \Delta T$$

$$\Delta U = Q + L$$

Termodinamica chimica (2)

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q + L$$

Il lavoro compiuto su (o da) un sistema, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, **dipende** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

Il calore scambiato da un sistema, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, **dipende** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

La somma del lavoro e del calore in gioco per un sistema, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, è **indipendente** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

Termodinamica chimica (3)

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q + L$$

Per una trasformazione in cui il lavoro scambiato sia solo quello meccanico

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

Trasformazione isocora: $\Delta V = 0$

$$Q_v = \Delta U$$

Trasformazione isobara: $P = \text{cost}$

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

$$Q_p = \Delta H$$
$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Entalpia: $H = U + PV$

Termodinamica chimica (4)

Termochimica

Reazioni	a volume costante	a pressione costante
Esotermiche	$Q_v = \Delta U < 0$	$Q_p = \Delta H < 0$
Endotermiche	$Q_v = \Delta U > 0$	$Q_p = \Delta H > 0$

Entalpia molare

Stato standard

Entalpie molari di formazione

Termodinamica chimica (5)

Termochimica

Entalpie molari di formazione

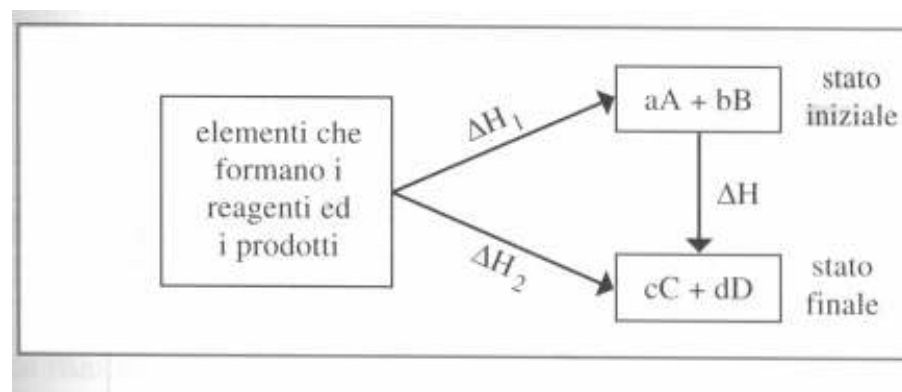
Tabella A14.1 - Entalpia standard di formazione (ΔH_f° , kJ mol⁻¹), energia libera standard di formazione (ΔG_f° , kJ mol⁻¹) ed entropia assoluta (S° , J mol⁻¹K⁻¹) di alcuni composti (stato standard: 298,15 K, 1 bar)

Composti	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	Composti	ΔH_f°	ΔG_f°	S°
Idruri				Sali			
HF (g)	-272,5	-274,6	173,8	NaCl (s)	-481,4	-201,3	229,8
HCl (g)	-93,31	-95,29	186,9	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131	-1048	138,8
HBr (g)	-35,38	-53,45	198,7	CaCO ₃ (s)	-1129	-1207	92,90
HI (g)	26,36	1,56	206,6	BaCO ₃ (s)	-1216	-1138	112,1
H ₂ O (g)	-241,8	-228,6	189,0				
H ₂ O (l)	-285,8	-237,1	69,95	Idrocarburi			
H ₂ S (g)	-20,50	-33,33	205,8	CH ₄ , metano (g)	-74,87	-50,76	186,2
NH ₃ (g)	-45,94	-16,41	192,8	C ₂ H ₂ , etino (g)	226,7	209,2	201,0
N ₂ H ₄ (g)	95,19	158,6	240,3	C ₂ H ₄ , etene (g)	52,47	68,42	219,3
B ₂ H ₆ (g)	-35,61	86,76	232,1	C ₂ H ₆ , etano (g)	-84,68	-32,83	229,6
				C ₃ H ₆ , propene (g)	20,42	62,82	267,0
Ossidi				C ₃ H ₈ , propano (g)	-103,8	-23,37	270,0
Li ₂ O (s)	-598,7	-562,1	37,89	C ₄ H ₁₀ , butano (g)	-126,1	-16,98	310,2
Na ₂ O (s)	-418,0	-379,1	75,04	C ₆ H ₁₄ , esano (l)	-198,8	-4,035	296,0
MgO (s)	-601,2	-568,9	26,92	C ₆ H ₁₂ , cicloesano (l)	-156,2	26,89	204,3
CaO (s)	-635,1	-603,5	38,07	C ₆ H ₆ , benzene (l)	49,04	124,5	173,3
BaO (s)	-553,4	-525,3	70,42				
B ₂ O ₃ (s)	-1272	-1193	53,95	Altri comp. org.			
CO (g)	-110,5	-137,2	197,7	CF ₄ (g)	-933,2	-888,5	261,4
CO ₂ (g)	-393,5	-394,4	213,8	CH ₃ Cl (g)	-86,32	-62,84	234,6
SiO ₂ (s)	-910,9	-856,4	41,4	CH ₂ Cl ₂ (g)	-95,52	-68,91	270,3
N ₂ O (g)	82,05	104,2	220,0	CHCl ₃ (g)	-101,25	-68,46	295,8
NO (g)	90,29	86,60	210,8	CCl ₄ (g)	-100,4	-58,15	310,2
NO ₂ (g)	33,09	51,26	240,0	CH ₃ OH (l)	-238,6	-166,2	126,8
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	-742,3	87,40	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-277,0	-174,0	160,7
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118	-1015	146,1	HCOOH (l)	-424,8	-361,4	129,1
				HCHO (g)	-115,9	-109,9	218,8
Iidrossidi				CH ₃ CHO (g)	-166,4	-133,2	264,3
LiOH (s)	-484,9	-439,0	42,80	HCN (g)	135,1	124,7	201,8
NaOH (s)	-425,9	-379,7	64,43	C ₂ N ₂ , cianogeno (g)	309,1	297,6	241,6
Ca(OH) ₂ (s)	-986,1	-898,5	83,39	COCl ₂ , fosgene (g)	-220,1	-205,9	283,9
Ba(OH) ₂ (s)	-946,3	-859,5	107,1	CS ₂ (g)	280,3	228,8	210,6

Termodinamica chimica (6)

Termochimica

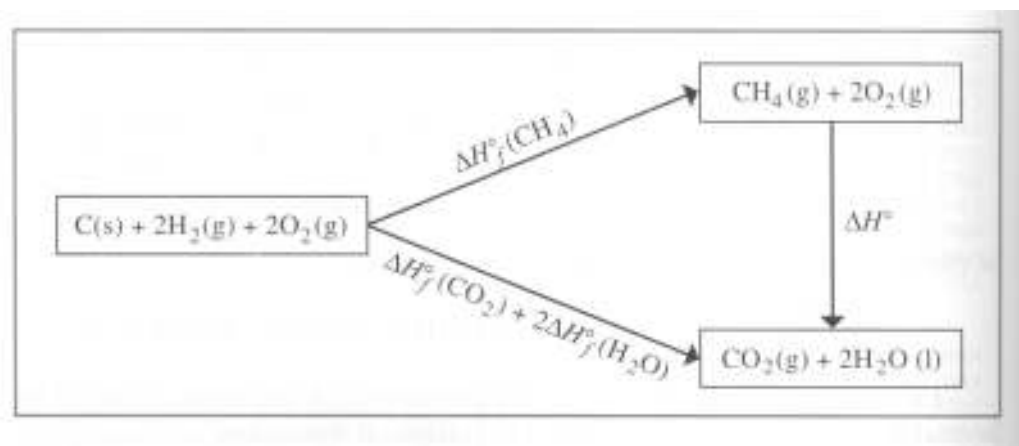
Ciclo termochimico



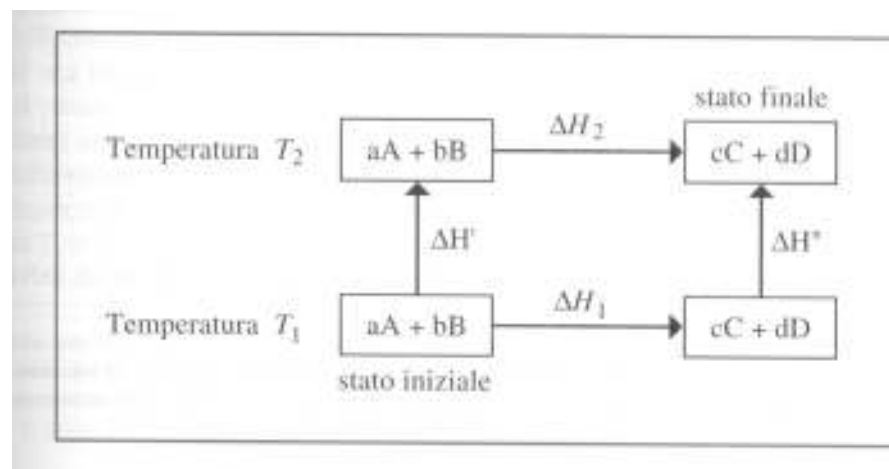
Termodinamica chimica (7)

Termochimica

Entalpie di reazione



Entalpia di reazione e temperatura



Termodinamica chimica (8)

Secondo principio della termodinamica

È impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia la conversione di calore in lavoro meccanico

È impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia il trasferimento di calore da un corpo a temperatura inferiore ad uno a temperatura superiore

Termodinamica chimica (9)

Energia libera di Gibbs

Spontaneità di reazione

Energia libera

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

$$T \Delta S = Q_{rev}$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T \Delta S = Q_{rev} + L_{rev} + P\Delta V - T \Delta S$$

La variazione di energia libera si misura con il lavoro massimo utile ($L + P\Delta V$) scambiato dal sistema in una trasformazione reversibile

Termodinamica chimica (10)

Energia libera molare

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

$$dG = VdP$$

$$G = G^\circ + RT \ln P/P^\circ = RT \ln P$$

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

All'equilibrio $\Delta G = 0$, e quindi

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

Termodinamica chimica (10a)

Energia libera molare

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

$$dG = VdP$$

$$G = G^\circ + RT \ln P/P^\circ$$

$$G = G^\circ + RT \ln a$$

Attività di una sostanza, a : un numero puro

per un gas

$$a = P/P^\circ$$

per un soluto

$$a = c_M / c_M^\circ$$

per il solvente

$$a = x_{\text{solvente}} \cong 1$$

per sostanze pure

$$a = 1$$

Termodinamica chimica (10b)

Costante termodinamica di equilibrio, K_a

$$aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots \quad K_a = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

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

Un caso semplice:

$$\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (g) \quad K_a = \frac{a_g}{a_l} = p_w$$

Termodinamica chimica (11)

Contributo entalpico e contributo entropico

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

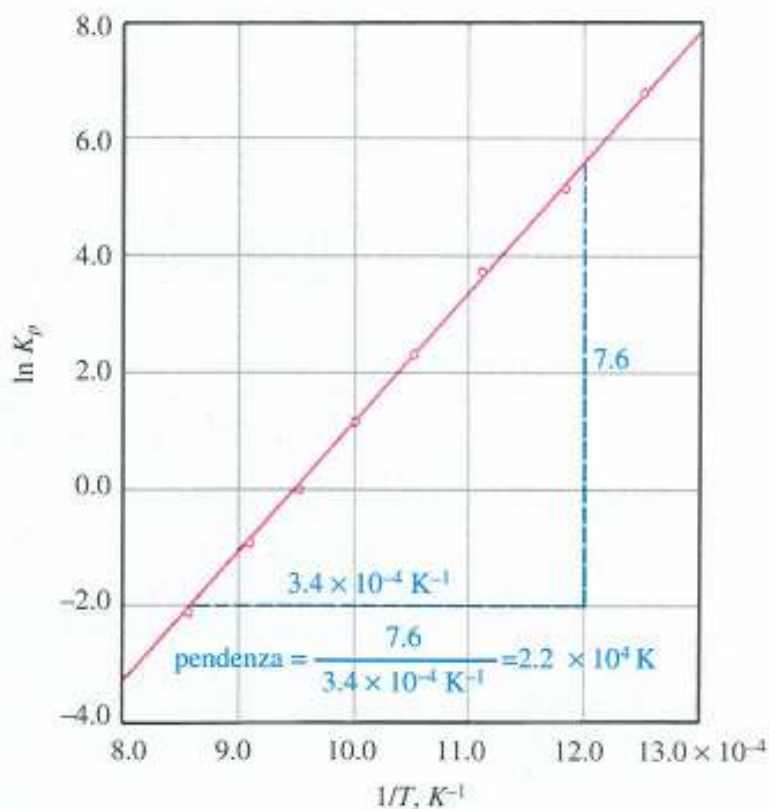
Costante di equilibrio e temperatura

$$\ln K = -\Delta H^\circ/(RT) + \Delta S^\circ/R$$

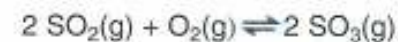
Termodinamica chimica (11)

Costante di equilibrio e temperatura

$$\ln K = -\Delta H^\circ/(RT) + \Delta S^\circ/R$$



Dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio K_p per la reazione



Questo grafico può essere usato per trovare il calore di reazione, ΔH° (vedere equazione 20.10).

$$\begin{aligned} \text{pendenza} &= -\Delta H^\circ/R = 2.2 \times 10^4 \text{ K} \\ \Delta H^\circ &= -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.2 \times 10^4 \text{ K} \\ &= -1.8 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -1.8 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Termodinamica chimica (12)

Termodinamica delle pile

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = L + P\Delta V = L_{\text{elettrico}}$$

$$L_{\text{elettrico}} = -\Delta E n F$$

$$\Delta G/(nF) = \Delta G^\circ/(nF) + RT/(nF) \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - RT/(nF) \ln Q$$

Termodinamica chimica (0)

Terzo principio della termodinamica Entropie assolute

Un solido cristallino puro completamente ordinato ha un'entropia nulla alla temperatura di 0 K

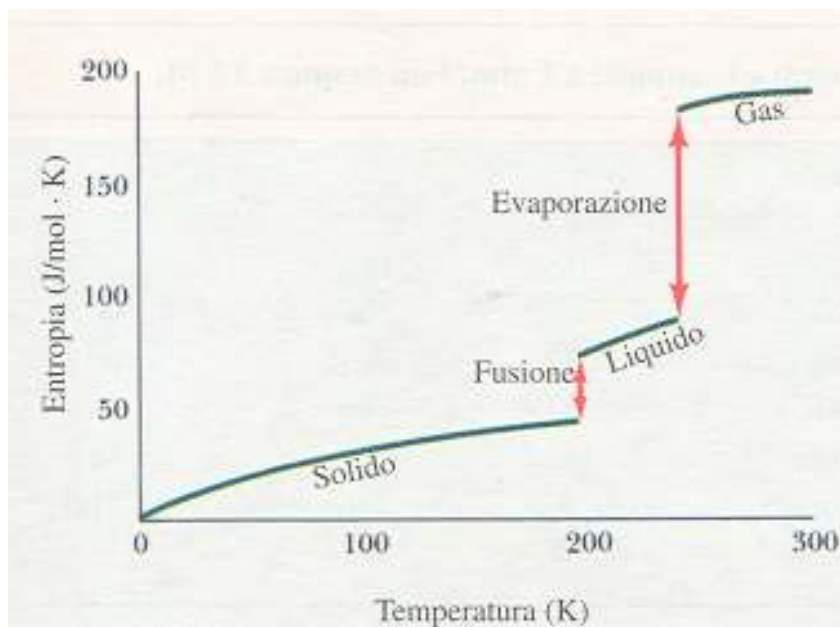


Figura 17.4

Entropia molare di NH_3 come funzione della temperatura. Si notino i forti aumenti sulla fusione e sull'evaporazione.

Termodinamica chimica (99)

Attività di una sostanza
Convenzione sulle scale di attività
pH

COMPOSTI DI COORDINAZIONE (0)

Definizioni:

- atomo centrale e leganti
- accettori e donatori

Tipi di leganti

Nomenclatura

Numero di coordinazione e geometria dei complessi

Equilibri di formazione e stabilità dei complessi in soluzione