

## Gas, Liquidi, Solidi, Equilibri, pH

### 2.6 Stato gassoso

l'uniformità di comportamento e una particolare semplicità delle leggi relative nei gas è dovuto al fatto che le molecole sono distanti tra loro

### 2.7e 2.10 Leggi empiriche e gas ideali

-Legge di Boyle

$$(pv = \text{cost})$$

$$Pv = p_1v_1 = p_2v_2 = \dots$$

A T cost. = Curve isoterme

-Legge di Volta Gay Lussac

Se  $p = \text{cost}$  (isobare). ed se

$V = \text{cost}$  (isocore)

$$V = v_0 (1 + \alpha t)$$

$$P = p_0 (1 + \beta t)$$

$$PV = p_0v_0(1 + \alpha t) = p_0v_0(1 + t/273) =$$

$$PV = (p_0v_0/273)(273 + t) = kT$$

$$(p + a/v^2)(v - b) = kT$$

-Legge di Dalton

delle pressioni parziali ( $P = \text{press tot.}; p = \text{press parz.}$ )  $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$

-Legge di Henry

delle solubilità dei gas:

“ a temp costante la solubilità in peso di un gas è proporz alla pressione, mentre il volume di gas disciolto non è proporzionale alla pressione ”

-Legge di Gay Lussac dei volumi

quando due gas si combinano tra loro esiste un rapporto razionale tra volumi di gas reagenti e gas prodotti ( esempio interessante è la formazione di due molecole di HCl da H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> anzichè una come ci si dovrebbe aspettare da H + Cl atomici)

-espress della Legge di Avogadro

$$PV = (p_0v_0/273)(273 + t) = kT \text{ dove } v_0 = \text{vol. della gmolec.} = 22,414 \text{ cm}^3$$

$$K = R = 0,0821 \text{ litri atmosfere}$$

$$R = 84,787 \text{ g.cm} = 2 \text{ calorie}$$

Ciò vale per i gas ideali perchè i gas reali sono più comprimibili di quanto prevede Boyle

### 2.8 Teoria cinetica dei gas:

I ipotesi fondamentali di questa teoria sono : discontinuità della materia, movimento molecolare (studiati statisticamente da Boltzmann e Maxwell )

Le molecole di un gas sono in moto (stato cinetico) , gli urti tra queste generano variazioni di energia cinetica di tipo traslazionale (che producono pressione.), e tra due diversi gas a eguale energia cinetica risulta maggiore la velocità media della specie molecolare a massa inferiore.

Termini usati in cinetica:

libero cammino medio L

distanza media che la molecola percorre tra due collisioni successive ( $L = 0,225 / n \cdot \varnothing$  dove  $n = \text{molecole/cm}^3$  e  $\varnothing$  diametro molecolare ): a t° ordinaria è  $10^{-5} \text{ cm}$

sperimentalmente si calcola valutando la quantità di moto trasmessa da un disco in movimento su un disco a riposo distanti 1cm e misurando il coefficiente di viscosità  $\eta$  che è una misura del percorso medio

$$L = u \cdot d / 3$$

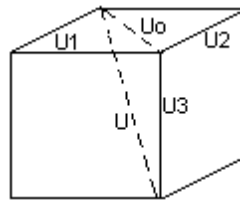
frequenza di collisione

numeri di urti subiti dalla molecola al secondo

(a  $t^\circ$  ordinaria è  $4 \cdot 10^9$  urti al secondo)

velocità media  $u$  :

Si abbia una quantità  $q$  di gas contenente  $n$  molecole di massa  $m$  : sarà  $q = nm$  e la velocità media  $u$  posseduta da una molecola ( la molecola ha energia cinetica di traslazione ma possiede anche energia di rotazione e vibrazione sommati energie cinetica e potenziale ) potrà calcolarsi come somma di tre componenti orientate secondo un sistema di coordinate cartesiane



$$u^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2$$

La velocità media  $u =$

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{3PV/Nm}$$

$$= \sqrt{3PV/M} = \sqrt{3RT/M}$$

quindi la velocità media risulta prop alla temperatura assoluta e inversam proporz al peso molecolare (legge di Graham)

E detto  $l$  il lato del cubo e  $T$

tempo impiegato

dalla molecola per andare da un lato all'altro e ritorno si avrà :

$$T = 2l/u, \text{ gli}$$

urti al secondo

( per  $H_2$  è  $10^{10}$ ) saranno  $u/2l$  e cederanno alla parete una

quantità di moto

$2mu$  ( $m$ =massa, $u$ =velocità) (una generica particella cederà una quantità di moto  $mu$  e rimbalzando acquisirà dalla parete una quantità di moto con segno diverso , dunque  $mu -(-mu) = 2 mu$  )

poichè tempo  $\frac{\text{spazio}}{\text{velocità}} = \frac{2l}{u}$

urti al secondo  $= \frac{1}{t} = \frac{u}{2l}$

quantità di moto della molecola per ogni urto  $mu -(-mu) = 2mu$

quantità di moto della molecola per urti al sec.  $\frac{u}{2l} 2mu = \frac{mu^2}{l}$

quantità di moto della molecola per urti al sec. sulle 2 pareti  $\frac{u}{2l} 2mu = \frac{2mu^2}{l}$

per urti al sec. della molecola  $\frac{u}{2l} 2mu$

quantità di moto per  $n$  molecole per urti al sec. sulle 2 pareti  $= \frac{2 nmu^2}{l}$

pressione

la quantità di moto per  $n$  molecole non è altro che la forza agente sulla superficie e dunque la pressione .

$$F = \frac{2 nmu^2}{l}$$

detto  $q = nm$  e  $d = \frac{q}{V}$

$$P = \frac{F}{6l^2} = \frac{2 nmu^2}{6l^3} = \frac{d u^2}{3}$$

$$u = \sqrt{3P/d}$$

il calcolo della pressione serve anche a dimostrare che  $PV$  misura i  $2/3$  della energia di traslazione media molecolare

per grammolecola  
 $n=N$  ( $N = n^{\circ} \text{di}$   
 Avogadro  $6,02 \cdot 10^{23}$ )  

$$P = \frac{2Nmu^2}{6l^3} = \frac{Mu^2}{3l^3} = \frac{Mu^2}{3V}$$
  

$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} M u^2 \right) = \frac{2}{3} E_c$$

dunque l'energia cinetica media è uguale per le molecole di un qualunque gas e vale  $3PV/2$   
 L'energia cinetica di traslazione sarà anche:  $E_{tr} = (3/2)RT$  e calore molecolare a p cost =  
 calore molecolare a v cost + R

### Principio di Avogadro

$PV = RT = (1/3)Nmu^2$  (dove  $N = \text{num. di Avogadro} = 6,02 \cdot 10^{23}$ ,  $m = \text{massa della singola molecola}$ ,  
 $u^2 = \text{velocità media al quadrato delle molecole}$ ). Scrivo anche:

$$(1/2)Nmu^2 = (3/2)RT/N = (3/2)kT$$

(dove  $k = R/N = \text{costante di Boltzmann}$ ) e per T assoluta = 0 l'energia cinetica della singola molecola si annulla.

### Equaz. di ClausiusKronig

#### Teoria meccan. del calore

mette in relazione energia cinetica e energia termica.

assumendo trascurabili le dimensioni della molecola rispetto alla distanza media di esse  
 dalla equazione  $3PV = nmu^2$  si può scrivere  $3PV/2 = nmu^2/2$  e da  $PV = qRT/M$  sostituisco  
 $3 qRT/2M = nmu^2/2$  e raccolgo i valori costanti  $K = 3 qR/2Mn$  ottenendo  $mu^2/2 = KT$   
 (dunque con il crescere della temperatura assoluta cresce energia cinetica)

## **2.9. Legge di Graham**

i tempi impiegati da un gas per effluire da una apertura sono inversam. proporz. alle  
 velocità molecolari

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{u_2}{u_1}$$

per la formula  
 precedente sarà

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} = \sqrt{\frac{m_{oli1}}{m_{oli2}}}$$

“la velocità di diffusione dei gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della loro  
 densità e della loro massa molare” La legge di Graham trovò applicazione nell'arricchimento  
 dei campioni di  $U^{235}$  da  $U^{238}$  ( $U^{235}$  si trova al 0,7% rispetto all'  $U^{238}$ ): trasformato l'uranio in  
 $UF_6$  molto volatile viene fatto effondere attraverso setti porosi che separano i due fluoruri  
 proporzionalmente alle loro velocità di effusione e densità.

### **2.11 Deviazione dal comportamento ideale dei gas ideali**

se  $pV = \text{cost}$  un gas espandendosi dovrebbe mantenersi a  $t = \text{cost}$  mentre nei gas reali si  
 raffredda infatti espandendosi esercita un lavoro interno ed esterno per vincere una  
 pressione esterna

#### -Legge di Boyle Regnault

$$p(v-b) = \text{cost}$$

dove  $b$  è il *covolume* che non si contrae ed  $p$  è corretto da coeff specifico a diviso volume al  
 quadrato.

### **2.12 Equazione di Wan der Waals**

$$(p + a/v^2)(v-b) = kT$$

$b = \text{covolume}$  e  $a = \text{coeff.}$

**2.13 Stato liquido**

**2.14 Equilibrio di fasi**

fasi sono parti singolarmente omogenee contenute in miscugli eterogenei (cioè miscugli con fasi separabili meccanicamente)

ad esempio in una soluzione salina satura in equilibrio col sale sodico ci sono tre fasi omogenee :sale soluzione e vapore e due componenti sale e acqua

Ad una determinata pressione restano fissate temperatura e composizione delle fasi: il sistema possiede un solo grado di libertà o varianza e si dice univariante (esempio di equilibrio eterogeneo completo)

Se la soluzione non è satura aumentando il volume varia la pressione , la soluzione si concentra e si abbassa la tensione superficiale : in questo caso il sistema è definito da due gradi di libertà o varianza e si dice equilibrio eterogeneo incompleto

Un miscuglio gassoso essendo omogeneo ha una sola fase gassosa .

La legge delle fasi di Gibbs dice che  $v = n - x + 2$

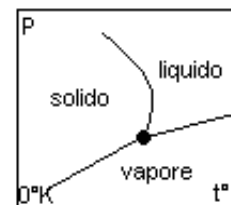
Dove  $v =$  varianza;  $x =$  fasi

$n = n^\circ$  componenti;  $2 =$  press. e vol.

Sistemi ad un componente

In un grafico pressione /temperatura, si possono valutare i limiti di esistenza di fase liquida, solida e gassosa che si incontrano nel punto triplo in cui coesistono le tre fasi (sistema invariante). Sulle linee il sistema è monovariante mentre negli altri punti è bivariante

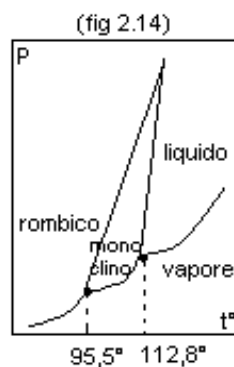
(Figura diagramma p/t acqua)



(fig 2.14)

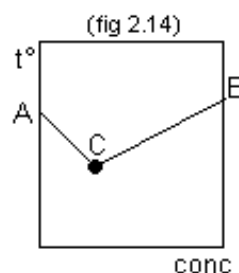
Esempio dello zolfo con 4 fasi

possibili: rombico, monoclino, liquido, vapore (figura diagramma delS)



Sistemi a due componenti

Esempio di una soluzione di cloruro di ammonio con formazione di eutettico al punto di incontro di AC = curva di incipiente congelamento e CB = curva di solubilità del sale



## **2.15 Soluzioni**

“sistemi omogenei separabili nei suoi componenti mediante cambiamenti di stato fisico (distillazione/cristallizzazione/estrazione con solventi/diffusione/ evaporazione /congelamento/liofilizzazione)”

si differenziano dagli individui chimici che sono molecole formate da più atomi. Le soluzioni possono essere gassose, liquide o solide.

## **2.16 Colloidi**

Particolari sostanze di aspetto gelatinoso riconosciute da Graham (1862) distinte dai cristalloidi per la lentissima diffusione e il mancato passaggio attraverso membrane di pergamena : si preferisce parlare di stato colloidale e non di colloidi perchè esso dipende dalla **fase** dispersa e dal **mezzo** disperdente.

Una prima classificazione distingue i pseudocolloidi (aggregati o micelle di molecole semplici) da colloidi molecolari (molecola singola) a peso molecolare intorno ai 10.000 (emicolloidi) e superiore a 10.000 (eucolloidi)

Le dimensioni delle particelle colloidali variano da 200 m $\mu$

a 1 m $\mu$  (al di sopra stanno le sospensioni e al di sotto le soluzioni)

Esempi si hanno negli eteropoliacidi e suoi sali, albume d'uovo (4,34 m $\mu$ )

Nella classificazione di Ostwald i sistemi colloidali possono essere

Solido/solido=salgemma azzurro

Solido/gas=schiume:pomice

Liquido/solido=grafite in olio

Liquido/liquido=latte

Liquido/gas=schiuma sapone

Gas/solido=areosoli

Gas/liquido=nebbia

### L'importanza industriale

dei colloidi viene da Gibbs che ha mostrato che il soluto, abbassando la tensione superficiale, si concentra alla superficie (esempio: provocando la schiuma in essa si concentra il colloide). La classificazione più comune distingue solidi (soluzioni) e geli (gelatine) reversibili (si possono ritrasformare in solidi) o irreversibili.

Preparazione :

1) per semplice dispersione nel mezzo, 2) per reazione chimica come Fe(OH)<sub>3</sub> da FeCl<sub>3</sub>, 3) per polverizzazione elettrica, con ultrasuoni.

Separazione dei colloidi = 1) membrana dializzatrice separa cristalloidi e acqua da colloidi in modo diverso da membrane semipermeabili (osmosi= passaggio solo di acqua )

2) elettrodialisi

3) ultrafiltrazione a pressione su collodio

4) ultracentrifugazione

Proprietà ottiche dei solidi: essi mostrano il fenomeno dei coni di Tyndall (il raggio luminoso diventa visibile passando in una soluzione solo se particelle colloidali lo disperdono ): sfruttano il fenomeno l'ultramicroscopio di Siedentopf e nefelometri e tyndallimetri

### Dimensioni e forma

Ricordando che 1 $\mu$ =10<sup>-4</sup>cm; 1m = 10<sup>-7</sup>cm 1 $\mu$ =10<sup>-8</sup>cm 1X(1 milliangstrom)=10<sup>-11</sup>cm si può dire che un colloide va da 2000 $\mu$  a 10 $\mu$  anche se alcune emulsioni di sostanze a 50.000  $\mu$  si comportano come colloidi. Le dimensioni possono essere sferoidali, piastrelle, bastoncini. Le micelle sono formate da uno strato di ioni che circondano l'aggregato colloidale neutralizzandone le cariche.

Moti browniani : le particelle sospese sono in continuo e irregolare movimento e il fenomeno è più evidente negli areosoli.

Carica: colloidi R e RS sono generalmente negativi mentre RO e ROH sono positivi (alcuni assumono cariche + o - a seconda della preparazione : Fe(OH)<sub>3</sub> da FeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O è positivo mentre Fe(OH)<sub>3</sub> da precipitazione con idrossido è negativo)

Cataforesi o elettroforesi: la carica può essere evidenziata applicando una tensione (non avviene elettrolisi ma trasporto di cariche e separazione di colloidi carichi); la teoria

applicata alla cromatografia ha creato sistemi di analisi in elettrocromatografia, cromat. bidimensionale, eluzione,

**Coagulazione:** finché le particelle sono cariche esse rimangono in forma di sol (infatti le particelle di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sol sono circondate da  $\text{H}^+$ , aggiungendo  $\text{OH}^-$  si ha formazione di ossido in gel), e alla neutralità si raggiunge il punto isoelettrico

**Peptizzazione:** la sostanza coagulata ritorna allo stato di sol se assume una carica ad esempio da  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  ( $\text{As}_2\text{S}_3$  coagulato si lascia peptizzare da  $\text{H}_2\text{S}$ )

**Colloidi protettori:** colloidi che aumentano la stabilità di altri ( $\text{AgBr}$  è colloidale instabile ma se si aggiunge 1% di gelatina allora è fisso)

**Colloidi liofili** (assorbono acqua e rigonfiano come amidi, colle), liofobi (contrario come metalli e solfuri)

Disidratazione (e idratazione) di un gelo:



Disidratato da A a O, in O ho intorbidamento e la curva raggiunge O mantenendo la reversibilità; se si reidrata la curva seguirà O O<sub>2</sub> A<sub>1</sub> e questo fenomeno di isteresi è dovuto al differente assorbimento dell'acqua sui colloidi (un esempio è la minor presenza di acqua in un corpo invecchiato)

**Tisotropia:** trasformazione di gel in sol per semplice azione meccanica

NOTE SUI COLLOIDI

**COLLOIDI:** Sostanze chimiche possono essere grossolanamente disperse, colloidalmente disperse, molecularmente disperse: lo stato colloidale è compreso tra 200 millimicron  $\mu$  e 1 millimicron  $\mu$  cioè  $10^{-7}\text{cm}$

**COLLOIDI MOLECOLARI:** (differenza con pseudocolloidi) **Emiccolloidi** e **eucolloidi**

**DIALISI:** Procedimento per separare sostanze colloidali da sostanze non colloidali che utilizza una membrana detta **dializzatrice**. La soluzione da separare viene messa in contatto con

solvente puro (es acqua distillata) attraverso la membrana.

**DIALIZZATORE:** Apparecchiatura che permette la realizzazione della **dialisi** e consiste in due recipienti (uno all'interno dell'altro), il più piccolo dei quali ha il fondo chiuso da una membrana **dializzatrice** e sarà riempito del miscuglio colloidale, il più grande conterrà solvente puro (es. acqua corrente che viene continuamente cambiata)

**DIALIZZATRICE:** Membrana che permette il passaggio delle sostanze non colloidali cristallizzabili e non lascia passare le sostanze colloidali - esempi sono le pergamene vegetali o animali - da non confondersi con **MEMBRANA SEMIIMPERMEABILE**

**ELETTRODIALISI:** La dialisi viene facilmente accelerata applicando una forza elettromotrice

(vedi **Elettroforesi**)

**ELETTROFORESI** o Cataforesi:

**EMICOLLOIDI:** colloidi con peso molecolare non superiore a 10.000 (vedi **eucolloidi**)

**ESEMPI DI COLLOIDI NATURALI:** Albumina, Amido, Gomma

**EUCOLLOIDI:** colloidi con peso molecolare superiore a 10.000

**GEL:** colloidi sotto forme di gelatine precipitate in un solvente, idrogeli, alcolgeli..

**MEMBRANA SEMIIMPERMEABILE:** membrana che lascia passare solo il solvente e trattiene

tutte le sostanze disciolte (è trattata bene nel capitolo dedicato alla pressione osmotica)

in natura sono membrane semipermeabili, le pareti delle cellule,

in laboratorio si può preparare una membrana da

$\text{CuSO}_4$  (soluz. fatta gocciolare lentamente su...) +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (soluz.)  $\rightarrow$   $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

il ferrocianuro di rame forma una membrana semiimpermeabile (cellula di Traube) che impedisce il passaggio ai due sali (con questa membr. si possono fare interessanti esperimenti sulla pressione osmotica)

**PREPARAZIONE DELLE SOLUZ. COLLOIDALI:** 1) dispersione in liquidi (le colle es in acqua) -- 2) prep. di insolubili in assenza di ioni come solfuro arsenioso da ac. solfidrico +

anidride arseniosa--3) per dialisi di cloruro ferrico che in soluzione idrolizza fortemente dando  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$ : l'effetto della dialisi è quello di separare l'acido cloridrico dal idrossido rosso-bruno e colloidale (in farmacia la sostanza si chiama ferro dializzato); l'idrossido ottenuto in questo modo è un colloide caricato positivamente e strutturalmente è molto diverso da idrossido ferrico ottenuto da sale di ferro più idrato alcalino che è caricato negativamente -4) polverizzazione elettrica--5) mediante ultrasuoni--6) uso di riduttori--7) uso di raggi ultravioletti

**PROCESSO COTTREL:** Sistema industriale per separare sostanze finemente suddivise (anche fumi) esempio: il fumo passa attraverso due armature metalliche di un condensatore funzionando da dielettrico, le particelle sospese si caricano per induzione e si scaricano depositandosi sulle pareti del dielettrico (la corrente usata è pulsante di 50.000 volt

**PSEUDO COLLOIDI:** Aggregati o micelle di molte molecole semplici

**SEPARAZIONE DEI COLLOIDI:** Dialisi, Ultrafiltrazione, Ultracentrifugazione, Cottrel

**SOL:** soluzioni di colloidali in solvente es idrosoli, alcoololi

**TIXOTROPIA:** fenomeno per cui certi colloidali danno gel che si trasforma in sol per semplice azione meccanica esempio: si sospende 1 g di Bentonite (argilla finemente divisa-silicio) in 20 cc di acqua e se si lascia riposare si ha una gelatina, se lo si agita diventa di nuovo liquida, infatti le particelle di bentonite esagonali formano una costruzione chimico fisica che trattiene il liquido disperdente ma che essendo estremamente instabile si distrugge per semplice azione meccanica come l'agitazione

**TIPI DI COLLOIDI:** Pseudocolloidi, Colloidi molecolari (emicoll. e eucoll.) e si trovano nella forma gel e sol

**ULTRAFILTRAZIONE:** Si possono usare filtri di caolino per sterilizzazione che hanno pori di 0,0001 cm o quelli di carta da filtro da 0,001 cm che impregnati di uno strato di collodio diventano ultrafiltri

### **2.17 modello di soluzione ideale**

soluzioni ideali sono quelle in cui le interazioni chimiche tra le molecole del solvente e del soluto sono uguali a quelle dei singoli componenti: formandosi la soluzione non si hanno variazioni di volume e temperatura

### **2.18 legge di Raoult**

(vedi proprietà colligative/tensione di vapore) in soluzioni diluite di composti non volatili e non elettroliti "l'abbassamento della tensione di vapore è proporzionale alla frazione molare del soluto e la tensione di vapore della soluzione è proporzionale alla frazione molare del solvente"

1) Tensione di vapore del solvente meno tensione di vapore della soluzione = tensione di vapore del solvente puro per frazione molare del soluto

2) Tensione di vapore del solvente sovrastante la soluzione = tensione di vapore del solvente puro per frazione molare del solvente

3) per soluzioni ideali la press parziale di ogni componente al di sopra della soluzione è = a tensione di vapore del componente puro per frazione molare del componente

### **2.19 Potenziali chimici**

A questo termine possono far riferimento diversi concetti:

Potenziale di ionizzazione A:

vedi struttura atomica

lavoro per togliere un elettrone da un'orbita e portarlo all'infinito (ottenuto facendo urtare l'atomo da elettroni molto rapidi)  $A(\text{kcal/g.mol.}) = A^* \cdot 23,046 \text{ eV/molecola}$

Potenziale normale del metallo:

vedi elettrochimica

detta E la differenza di potenziale tra metallo e soluzione di un suo sale, Nernst ha dedotto la relazione:  $E = (RT/nF) \ln P/p$

(dove n=valenza, P=tensione elettrolitica di soluzione, p= pressione osmotica).

Si dice potenziale normale tra metallo e soluzione quando questa è 1 N.

Detto anche potenziale redox perchè misura la tendenza ad ossidare cioè acquistare elettroni del semielemento considerato (es.  $\text{Li}/\text{Li}^+ = -3$  mentre  $\text{O}/\text{O}^- = 1,29$  e quindi Li ha tendenza a ridurre mentre O ad ossidare)

Potenziale chimico: da un punto di vista termodinamico le condizioni di equilibrio sono stabilite mediante il concetto di energia libera e la relazione in cui il differenziale di questa è=0

$dG_{T,P} = 0$  a  $t$  e  $P$  costanti.

Se in sistemi chiusi la massa delle sostanze reagenti resta costante (pur variando  $t^\circ$ ,  $P$ ,  $v$ ), in alcuni sistemi detti aperti può variare la massa di qualche sostanza, quindi si deve tener conto anche delle molecole dei componenti infatti un aumento infinitesimo  $dn$  di moli produrrà un aumento  $dG$  della energia libera e cioè

$$dG/dn = \mu$$

Dove  $\mu$  = potenziale chimico

Tale grandezza sarà proporzionale anche a temperatura e frazione molare  $r$  della sostanza  $A$  e cioè

$$\mu = \alpha + RT \ln r_A$$

si comprende che “in una reazione all’equilibrio la somma dei potenziali chimici dei reagenti è uguale a quella dei prodotti” che è anche il teorema di Gibbs in cui “affinchè un sistema eterogeneo complesso sia all’equilibrio è necessario che ciascun componente possieda lo stesso potenziale chimico in tutte le fasi”

## **2.20 Soluzioni diluite**

La teoria, che dobbiamo a van't Hoff, si basa sulla analogia tra stato in soluzione e gassoso. Si considerino diffusione, saturazione, pressione osmotica, ebullioscopia e crioscopia

1) Il fenomeno della diffusione dei gas, da una concentrazione maggiore a minore si riproduce anche in una soluzione in cui è posto un sale che lentamente diffonde in acqua;

2) il fenomeno della saturazione si ha quando pressione gassosa eguaglia tensione di vapore e analogamente si ha equilibrio tra tensioni di soluzione

3) pressione osmotica (studiata da Pfeffer con misure manometriche) (l'equivalente nei gas è la pressione contro le pareti del recipiente) è la pressione che si esercita contro pareti semipermeabili che permettono il passaggio del solo solvente. (un esempio: la natura semipermeabile della parete cellulare ne permette il funzionamento) La press. osmot. è regolata da leggi:

a) di Boyle. (per i gas applicabile ai liquidi)  $pV = \text{cost}$  e poiché  $c = 1/v$  allora  $p/c = \text{cost}$ .

b) Gay Lussac (per gas applic. a liquidi): la pressione aumenta di  $1/273$  ad ogni aumento di grado di temperatura

c) Van't Hoff: la press. osmot. in un liquido è uguale alla pressione che la sostanza avrebbe se fosse gassificata in un egual volume:  $PV = nRT$  e  $P = (n/V)RT =$   
= molarità  $0,0821 \cdot (273 + t^\circ)$

d) Van't Hoff (equivalente al principio di Avogadro nei gas) volumi uguali, in soluzioni diluite, con la stessa press osmotica (a  $t^\circ$  cost) hanno lo stesso numero di molecole

4) ebullioscopia; sciogliendo sostanze praticamente non volatili in un solvente, queste provocano un innalzamento del punto di ebollizione (perché si abbassa la tensione di vapore del liquido).

Il valore dell'innalzamento è  $\Delta$  per una concentrazione  $C$  di una sostanza a peso molecolare  $M$  del soluto e costante ebullioscopica del solvente  $K$  sarà:  $C : \Delta = M : K$  e  $\Delta = (C K / M)$

5) crioscopia: per l'abbassamento del punto di congelamento di una sostanza a peso molecol.  $M$  e conc  $C$  vale la stessa legge e cioè:  $C : \Delta = M : K$  (cost criosc)

Van't Hoff ha dimostrato che fissato  $Q$  il calore di vaporizzazione o fusione e  $T$  la temperatura assoluta,

$K = 0,0198 \cdot T^2/Q$  (le prove si realizzano con apparecchio ebullioscopico e crioscopico di Bekmann, il che è più veloce e preciso)

• eccezioni alla validità del metodo ebullioscopico /crioscopico:

1) soluto molto volatile: l'innalzamento è minore del reale

$\Delta = (C K / M) \cdot (1 - \alpha)$  dove  $\alpha$  = coefficiente di ripartizione =  $\text{Concentr}_{\text{nel vapore}} / \text{Conc}_{\text{nel liquido}}$

2) soluto congela col solvente l'abbassamento è inferiore al teorico.

## **2.20 Legge di Henry**

“a temp costante la solubilità in peso di un gas è proporz alla pressione, mentre il volume di gas disciolto è indipendente dalla pressione”, se il gas reagisce chimicamente col solvente, la legge non è valida per la parte combinata:

## **2.21 Soluzioni reali :attività e coeff di attività f**

(si indica anche con  $a$ )



in soluzioni reali avvengono attrazioni reciproche di ioni di segno contrario che influenzano la conducibilità e equilibri ; le concentrazioni "attive" cioè le concentrazioni effettive che influenzano gli equilibri si dicono "attività"  
 la teoria perviene alla conoscenza dei coefficienti di attività partendo da misure di potenziale elettrostatico (lavoro necessario per trasportare l'unità di carica dall'infinito in quel punto)

Debye Huckel sviluppando la teoria che gli elettroliti forti siano completamente dissociati e dimostrando che l'interazione tra particelle , influenza i dati di crioscopia , di osmosi e di conduttività, coefficienti di deviazione (correzione) che sono :

per la pressione osmotica :  $f = (1/a_{vero})(L_v / L_{\bar{y}}) = (L_v / L_{\bar{y}})$

e  $f = \text{press osmot misurata} / \text{press osmot teorica} = n^{\circ} \text{ totale di particelle diss e non} / n^{\circ} \text{ ioni}$

per la concentrazione : è stato introdotto il concetto di attività inteso come concentrazione efficiente con cui gli ioni intervengono negli equilibri e indicato come  $a = c \cdot f$  (dove a è l'attività, c la concentrazione, f il coefficiente di attività)

Dalla fig 8 si può rilevare l'espressione generale della vera costante di equilibrio (fig8)

fig 8  $a_A + b_B \rightleftharpoons c_C + d_D$

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = K \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}$$

per soluzioni molto diluite  $\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = 1$  e quindi  $K = K$

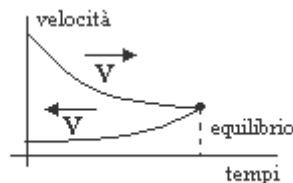
in cui la vera costante K è uguale al rapporto tra concentrazioni finali e iniziali moltiplicata per il rapporto tra i coeff di attività (che per soluz diluite diventa =1)

Il coeff di attività può essere ricavato dalla "legge limite di Debye Huckel" in cui z è la carica dello ione, a è un parametro che va da 3 a 10 e  $\mu$  è la forza ionica (fig9)

$$-\log f = \frac{0,51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \cdot 10^{-7} a \sqrt{\mu}}$$

### 2.22 Equilibrio chimico e cost di equilibrio

Equilibrio chimico in condizioni di reazione reversibile (nella quale cioè contemporaneamente allo sviluppo di prodotti da reagenti si ha reazione contraria e dunque reagenti da prodotti) si realizza quando reagenti e prodotti giungono e permangono in uno stato stazionario e nel quale agenti esterni (temperatura, pressione e concentrazione) non intervengano a modificarlo.



All'equilibrio chimico la velocità di reazione in un senso è uguale alla velocità di reazione nel senso inverso ( fig1)

#### equilibri omogenei e eterogenei

Vi sono equilibri in sistemi omogenei (es reazioni tra gas o tra liquidi come  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  e  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  oppure tra ioni) e sistemi eterogenei (es fenomeni di cambiamento di stato o anche reazioni in cui partecipano gas e solidi  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ ) :

#### equilibri omogenei

##### COSTANTE K DI EQUILIBRIO DI REAZIONE

Gli equilibri più studiati sono quelli che si verificano in reazioni gassose o tra molecole e ioni in soluzione , dagli uni e successivamente dagli altri sarà possibile giungere a definirne le proprietà partendo da un esempio quale la reazione :  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

La reazione raggiunge a 450° un equilibrio facilmente verificabile dalla diminuzione del colore dei prodotti che passando da un violetto intenso iniziale (iodio) ad una sensibile

diminuzione di colore (miscuglio di iodio violetto con idrogeno e ac. iodidrico incolori) non raggiungono mai l'incoloro (presenza di solo acido iodidrico a reazione completa) : l'esperienza dimostra che mantenendo costante temperatura e pressione si raggiunge l'equilibrio in 60 ore e da 10 moli di  $H_2$  e 10 di  $I_2$  di partenza si perviene a 15,6 moli di HI in equilibrio con 2,2 moli di  $I_2$  e 2,2 moli di  $H_2$  .

Indicando con  $a$  la quantità di moli iniziali , con  $x$  la quantità di moli trasformate nel tempo  $t$ , con  $V$  e  $V'$  la velocità di reazione  $V \Rightarrow$  e  $V' \Leftarrow$ , e studiando la reazione di dissociazione (bimolecolare , equimolecolare):  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$  la velocità di reazione sarà :  $V = k \cdot (a-x)^2$  ; mentre dalla reazione di condensazione successiva  $H + I \rightleftharpoons HI$  (monomolecolare ) la velocità sarà :  $V' = k'(x/2)^2$  e all'equilibrio  $V = V'$  e quindi  $k \cdot (a-x)^2 = k'(x/2)^2$  da cui  $k/k' = ((x/2)/(a-x))^2$  e quindi  $4k/k' = (x/(a-x))^2 = K$

Ridefinendo i valori di  $a$  e  $x$  rispettivamente come concentrazioni di prodotti e reagenti e cioè  $x = [I_2] = [H_2]$  e  $(a-x) = [HI]$  si può scrivere  $V = k[HI]^2$  e  $V' = k'[H_2][I_2]$  e all'equilibrio  $k[HI]^2 = k'[H_2][I_2]$  , dunque la costante  $K$  sarà (fig2)

$$\text{fig2} \quad K = \frac{x}{(a-x)^2} = \frac{[I_2][H_2]}{[HI]^2}$$

$K$  si definirà come “costante di equilibrio di reazione” : e nel caso specifico della reazione dell'acido iodidrico  $k$  a  $450^\circ$  vale 0,02

La costante di equilibrio è sempre isoterma ( a  $t^\circ$  cost.)

#### LEGGI DELL'EQUILIBRIO DI REAZIONE

La costante  $K$  rispetta la cosiddetta

“**Legge della azione di massa**” detta anche di Guldberg e Waage per la quale

“la costante di equilibrio isoterma è un rapporto delle concentrazioni dei prodotti della reazione fratto i reagenti, elevati ciascuno al coefficiente che compare nella equazione chimica”

L'influenza dello stato di equilibrio da alcuni fattori esterni come temperatura pressione e concentrazione è ben definito dal

“**Principio di Le Chatelier**” per il quale

“un sistema chimico perturbato reagisce in modo da bilanciare la causa della perturbazione”

(nello specifico, la temperatura influenza la variazione della costante  $K$  mentre pressione e concentrazione influiscono sull'equilibrio variando le [ ] allo scopo di mantenere costante  $K$ )

### 2.23 Fattori che influenzano l'equilibrio

Influenza della temperatura :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} \frac{d \ln K}{dT} = \frac{-Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{+Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

la relazione tra variazione della temperatura e variazione della costante di equilibrio ( $K_2$  e  $K_1$ ) è ben rappresentata dalla fig3 equazione di van't Hoff per variazioni infinitesime di temperatura ( $T_2$  e  $T_1$ ) , con  $Q$ = calore di reazione

in una reazione endotermica (a entalpia positiva) a pressione costante l'aumento di temperatura favorirà lo spostamento a destra della reazione con un aumento di  $K$

in una reazione esotermica a press costante un aumento di temperatura favorirà lo spostamento a sinistra della reazione con una diminuzione di  $K$ .

Interessante può essere un esempio che studia l'equilibrio nei sistemi eterogenei :

Esempio n° 1



Essendo  $[\text{CaO}]$  e  $[\text{CaCO}_3]$  costanti, avrò  $K = [\text{CO}_2]$ , dunque variando la temperatura varierà anche l'equilibrio che si sposterà verso destra e quindi  $[\text{CO}_2]$ , costante isoterma  $K$  e ciò indipendentemente dalle quantità di ossido o carbonato di calcio presenti

Esempio n°2

La reazione che avviene in altoforno,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ , indica un basso rendimento in Fe per la perdita di CO non completamente trasformato in  $\text{CO}_2$ . Si pensò di spostare l'equilibrio aumentando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  senza ottenere sostanziali miglioramenti, infatti  $K = \frac{[\text{Fe}]^3 [\text{CO}_2]^4}{[\text{Fe}_2\text{O}_3] [\text{CO}]^4} = \frac{[\text{CO}_2]^4}{[\text{CO}]^4}$ . essendo  $[\text{Fe}]^3$  e  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  costanti; dunque il modo migliore per spostare l'equilibrio è aumentare la temperatura

Esempio n°3



poiché  $\Delta H = 13,8 \text{ Kcal/mole}$  aumentando la temperatura aumenterà  $K$  e l'equilibrio si sposterà verso destra.

Influenza della pressione: una variazione di pressione influenza l'equilibrio a seconda delle caratteristiche dei reagenti e del tipo di reazione: propongo 3 esempi:

• 1° esempio: (moli reagenti = moli prodotti)

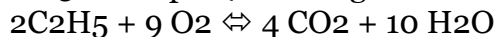


dunque  $K = \frac{p_1 \cdot p_2}{p^2}$  e aumentando di  $n$  la pressione sarà:  $K = \frac{np_1 \cdot np_2}{(np)^2} = \frac{p_1 \cdot p_2}{p^2}$  dunque il valore  $K$  non varierà al variare della pressione

• 2° esempio (moli reagenti > moli prodotti)

$3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$  dunque  $K = \frac{p_{\text{O}_3}^2}{p_{\text{O}_2}^3}$  e aumentando di  $n$  la pressione sarà  $K = \frac{(n p_{\text{O}_3})^2}{(n p_{\text{O}_2})^3} = \frac{p_{\text{O}_3}^2}{n p_{\text{O}_2}^3}$ ; se aumenta  $n$  deve aumentare  $p_{\text{O}_3}$  e quindi  $[\text{O}_3]$  affinché rimanga costante l'equilibrio e la reazione si sposta a destra

• 3° esempio (moli reagenti < moli prodotti)



$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{10}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^9} \text{ e}$$

aumentando di  $n$  la pressione

$$K = \frac{(n^4 \cdot n^{10})}{(n^2 \cdot n^9)} \left( \frac{p_{\text{CO}_2}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{10}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^9} \right) = n^3 \left( \frac{p_{\text{CO}_2}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{10}}{p_{\text{C}_2\text{H}_5}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^9} \right)$$

dunque affinché  $K$  rimanga costante deve diminuire  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{O}_2$  spostando a sinistra l'equilibrio.

Influenza della concentrazione:

variando la concentrazione di uno dei due componenti (a  $t^\circ$  e press. costanti) l'equilibrio tra le concentrazioni dei reagenti e prodotti si sposterà sino a che varrà nuovamente  $K$ .

esempio nella reazione  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  e  $K$  sarà  $= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$ ; aumentando  $[\text{N}_2]$  aumenterà anche  $[\text{NH}_3]$  in modo che  $K_{\text{eq}}$  rimanga costante.

influenza del tipo di solvente:

la dissociazione decresce col decrescere della costante dielettrica, ad esempio l'ac acetico ha  $K = 10^{-5}$  in acqua (cost. dielettrica = 78) e  $K = 10^{-11}$  in alcool etilico (cost. dielettrica = 24)

## **2.24 Esponente idrogeno**

concetto di Ph

Sorenson nel 1909 propose un metodo di misura della concentrazione idrogenionica definendo pH l'inverso del logaritmo della concentrazione idrogenionica

$$\text{pH} = \log_1/[\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+] \text{ ovvero } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ e anche } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

La soluzione è acida se  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  pH < 7

La soluzione è neutra se  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  pH = 7

La soluzione è basica se  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  pH > 7

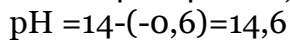
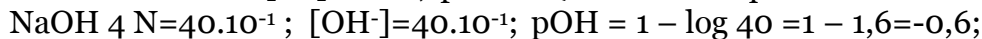
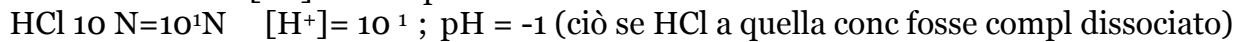
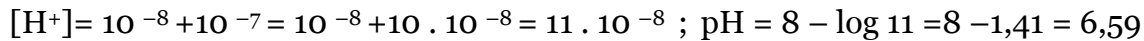
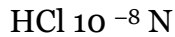
Esempi:

1) dato  $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-5}$   $\text{pH} = 5 - \log 3 = 4,52$

2) dato  $\text{pH} = 4,7$   $[\text{H}^+] = 10^{-4,7} = 10^{-5} \cdot 10^{0,3} = 10^{-5} \cdot 2$

Per calcolare il valore di pH di una soluzione possono distinguere 4 casi:

pH di Acido forte ( o base forte)



pH di acido debole e base forte

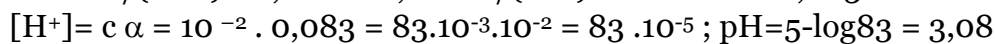
Definito il grado di ionizzazione  $\alpha = [\text{ac ionizzato}] / [\text{ac totale}]$  e la concentrazione  $c$

Quindi  $[\text{ac ionizzato}] = [\text{H}^+] = c \alpha$  e allo stesso modo  $[\text{ac non ionizzato}] = [\text{HA}] = c(1 - \alpha)$  e

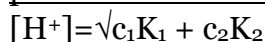
la costante di ionizzazione o acidità sarà:  $K = c\alpha^2 / (1 - \alpha)$

Esempio: calcolo pH di ac. Acetico ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) alla conc. di  $10^{-2} \text{ N}$

$$K = c\alpha^2 / (1 - \alpha) = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 \alpha^2 / (1 - \alpha) \text{ e ricavo } \alpha = 0,083$$



pH di due acidi deboli a concentrazione  $c_1$  e  $c_2$  e  $K_1$  e  $K_2$



• pH di sale idrolizzato (ac debole e base forte)

conoscendo  $K_a$  ricavo  $K_i$  dalla relazione  $K_i = K_w / K_a$ ; da  $K_i$  ricavo il grado di idrolisi  $x$  sapendo che  $K_i = c x^2 / (1 - x)$ ;  $[\text{OH}^-]$  sarà dato dal grado di idrolisi (cioè moli ionizzate / moli totali) moltiplicato per la concentrazione e cioè  $c x$ ; da  $\text{pOH}$  ricavo  $\text{pH}$

esempio acetato di sodio 0,1N con  $K_a$  dell'ac acetico =  $1,8 \cdot 10^{-5}$

$$K_i = K_w / K_a = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10} = (0,1 \cdot x^2) / (1 - x)$$

Da cui  $x = 8 \cdot 10^{-5}$  e  $[\text{OH}^-] = c x = 0,1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = 8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{pOH} = 5,1$  e  $\text{pH} = 8,9$

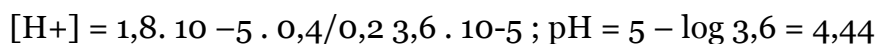
pH per una miscela tampone

costituita da 0,4 moli di ac acetico ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) e 0,2 moli di acetato

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

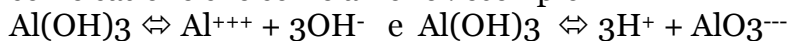
dunque

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$



pH di elettroliti anfoteri (esempi importanti sono gli amminoacidi)

anfotero è un elemento che si comporta da sia da metallo che da metalloide ionizzando sia come catione che come anione: esempio



Si dice PUNTO ISOELETTRICO quando  $[\text{Al}^{+++}] = [\text{AlO}_3^{---}]$

Si può calcolare il valore di  $[\text{H}^+]$  dalle costanti di ionizzazione delle due reazioni:

$$\begin{aligned} \text{MOH} &\rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^- \\ \text{MOH} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{MO}^- \\ K_b &= \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} \\ K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{MO}^-]}{[\text{MOH}]} \\ \frac{K_b}{K_a} &= \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{MO}^-]} \\ \text{al punto} & \\ \text{isoelettrico} & [\text{M}^+] = [\text{MO}^-] \\ \frac{K_b}{K_a} &= \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \end{aligned}$$

## 2.25 Prodotto di solubilità

Equilibrio di solubilità di soluto non ionizzabile in soluzione

Posta una sostanza solida solubile in un soluto questa tende a raggiungere un equilibrio in cui parte delle molecole passano in soluzione mentre parte della soluzione cristallizza  
 esempio  $I_2(\text{solido}) \rightleftharpoons I_2(\text{acquoso})$ . per la legge dell'azione di massa  $K_{eq} = \frac{[I_2(\text{solido})]}{[I_2(\text{acquoso})]}$   
 dunque :  $[I_2(\text{acquoso})]$  rimane costante a  $t^\circ$  costante , infatti aggiungendo o togliendo solvente parte di  $I_2$  rispettivamente o si scioglierà o cristallizzerà e poichè  $[I_2(\text{solido})]$  per sua natura è costante sarà costante anche  $[I_2(\text{acquoso})] = K_{eq} [I_2(\text{solido})]$

### Equilibrio di solubilità di soluto ionizzabile in soluzione satura e a diversa concentrazione

In soluzione acquosa avviene il fenomeno della cosiddetta dissociazione elettrolitica o ionizzazione : concetti sui quali è opportuno soffermarsi.

Dissolvendo una sostanza ionica poco solubile come  $AgCl$  si avrà :  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$   
 e essendo  $[AgCl] = \text{cost}$  sarà :

$K_{ps} = K_{eq} [AgCl] = [Ag^+] [Cl^-]$  con  $K_{ps}$  in=prodotto di solubilità (intendendo il valore massimo che per ogni temperatura può assumere il prodotto delle concentrazioni di due certi ioni in soluzione satura; dunque per

$K_{ps} = \text{prodotto ionico}$  -----> la soluzione è satura

$K_{ps} > \text{prodotto ionico}$  -----> la soluzione è insatura

$K_{ps} < \text{prodotto ionico}$  -----> la soluzione è sovrasatura (si potrà formare precipitato)

### **2.26 Moderne teorie su acidi e basi**

Gli acidi e basi classificati già da Boyle per la loro proprietà di colorare un indicatore assumono rilevante importanza nella teoria dell'equilibrio chimico e vengono definiti da Arrhenius :

acidi : sostanze che liberano idrogenioni in soluzione

basi : sostanze che liberano ossidrilioni in soluzione

le importanti definizioni potevano spiegare il raggiungimento della neutralità nel caso in cui avvenisse una reazione acido/base con formazione di acqua da  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Successivamente Bronsted e Lowry ridefinirono più genericamente :

acidi : sostanze che liberano protoni

basi : sostanze che acquistano protoni

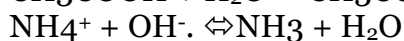
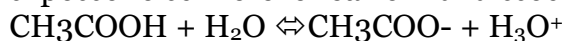
in questo modo diventa possibile spiegare la reazione :



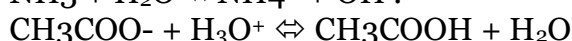
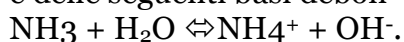
$NH_3$  è base in quanto accetta un protone e  $H_2O$  è acido in quanto fornisce il protone.

Nella reazione verso sinistra  $NH_4^+$  è l'acido e  $OH^-$  è la base per gli stessi motivi

si possono scrivere le reazioni di dissociazione dei seguenti acidi deboli :



e delle seguenti basi deboli



e si possono indicare le costanti di dissociazione acida e basica della reazione

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  che avrà una  $K_b = \frac{[NH_4^+] [OH^-]}{[NH_3]}$  e dividendo

$K_w/K_b = \frac{[H_3O^+] [OH^-]}{([NH_4^+] [OH^-]/[NH_3])}$  ottengo  $K_a = \frac{[NH_3] [H^+]}{[NH_4^+]}$  che è la costante della reazione inversa  $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

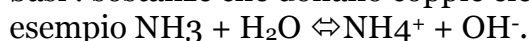
le stesse teorie sulla dissociazione dell'acqua portano a constatare che essa si può comportare contemporaneamente da acido e base formando ione ossonio e ione ossidrilione  
 $2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$

(la ionizzazione dell'acqua nella forma indicata è stata dimostrata dalla pur debole conducibilità dell'acqua pura in equilibrio con i suoi ioni)

Una ulteriore definizione di acido e base viene da Lewis per cui :

acidi : sostanze che accettano coppie elettroniche (accettori)

basi : sostanze che donano coppie elettroniche



dunque :  $H_2O$  è acido in quanto diventando  $OH^-$  acquisisce una coppia elettronica

### **2.28 Idrolisi**

E' necessario premettere una distinzione importante, da riferirsi ad un sale in soluzione, tra neutralità stechiometrica (quantità equivalenti di acido e base necessari a formare il sale) e neutralità ionica (uguaglianza in soluzione tra  $[H^+] = [OH^-]$ ):

Un sale si definisce idrolizzabile quando la concentrazione idrogenionica della sua soluzione non coincide con la concentrazione ossidrilionica.

Una soluzione di KCN in acqua ionizza in  $\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{CN}^-$  ma anche l'acqua è minimamente ionizzata dunque  $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{CN}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , dunque in soluzione avremo la presenza contemporanea di KOH e HCN

La soluzione avrà reazione basica essendo KOH base forte (completamente dissociata) e HCN acido debole e l'equilibrio detto COSTANTE DI IDROLISI sarà (fig 11)

$$K_i = \frac{[\text{KOH}][\text{HCN}]}{[\text{KCN}]}$$

E definito x il grado di idrolisi e cioè sale idrolizzato / sale totale; c x saranno le concentrazioni dei rispettivi prodotti della idrolisi

$$K_i = \frac{[\text{KOH}][\text{HCN}]}{[\text{KCN}]} = \frac{[c x]^2}{c(1-x)} = \frac{c^2 x^2}{c(1-x)} = \frac{c x^2}{(1-x)} = \frac{n x^2}{V(1-x)}$$

E calcolata la costante dell'acido poco dissociato in cui

$$[\text{HCN}] = cx; [\text{CN}^-] = c - cx; [\text{OH}^-] = cx \text{ e quindi } [\text{H}^+] = K_w/cx$$

posso scrivere (fig 12)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{\frac{K_w}{cx} \cdot c(1-cx)}{cx} =$$

$$\frac{K_w}{cx^2} (1-cx) \text{ dunque}$$

$$\boxed{\frac{K_w}{K_a} = \frac{cx^2}{(1-cx)} = K_i}$$

la costante di idrolisi di un sale sarà dunque in relazione alla costante di acidità dell'acido debole relativo (dalla costante di idrolisi si potrà anche calcolare il grado di idrolisi con la stessa formula)

Le stesse osservazioni possono essere fatte per sale costituito da acido forte e base debole.

## 2.29 Soluzione tampone

Se  $[\text{H}^+]$  e pH di una soluzione non sono apprezzabilmente influenzati dall'aggiunta di una piccola quantità di acido e base, la soluzione è detta tampone.

La soluzione tampone è costituita da un acido debole in soluzione con sale di acido debole (aggiungendo ac forte il sale produce ac debole, aggiungendo base forte l'ac debole la neutralizza)

Una soluz tampone si ottiene 1) sciogliendo ad esempio quantità di ac acetico + acetato 2) ac acetico + base forte come NaOH, 3) acetato + ac forte come HCl

### pH per una miscela tampone

costituita da 0,4 moli di ac acetico ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) e 0,2 moli di acetato

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

dunque

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 / 0,2 = 3,6 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 5 - \log 3,6 = 4,44$$

## 2.30 Complessi

### 2.31 Proprietà colligative

proprietà che dipendono esclusivamente dal numero delle molecole presenti senza riguardo alla loro composizione (come volume, pressione, del gas, pressione osmotica delle soluzioni, crioscopia, ebullioscopia) e si differenziano dalle proprietà additive che sono le proprietà fisiche di un composto che si possono calcolare dalla somma delle corrispondenti proprietà degli atomi che le compongono, e proprietà costitutive che dipendono dalla composizione della molecola e dalla sua costituzione.

tensione di vapore :

è una pressione che dipende solo dalla temperatura (l'acqua distillata a 50° ha tensione 0,12Atm mentre a 100° è 1 Atm a 120° e 2 Atm)

Sciogliendo nel liquido un soluto qualsiasi ,questo abbasserà la tensione di vapore favorendo l'evaporazione , innalzando il punto di ebollizione e abbassando il punto di congelamento.

Roult definì le leggi sulla tensione di vapore

1) soluzioni equimolecolari dello stesso solvente hanno a pari temperatura uguale tensione di vapore

se P = tens vap solvente puro  
 P' = tens vap soluzione  
 n = n° moli soluto a peso molecolare m  
 N = n° moli solvente a peso molecolare M  
 q = peso soluto

$$\frac{P-P'}{P} = \frac{n}{N+n} = \frac{q/m}{q/m+Q/M} = \frac{n}{N}$$

2) in soluzioni diluite di composti non volatili e non elettroliti “l'abbassamento della tensione di vapore in un solvente è uguale al rapporto tra il numero di moli di soluto e il numero totale di moli della soluzione(frazione molare del soluto)

pressione osmotica

(studiata da Pfeffer con misure manometriche) è la pressione che si esercita contro pareti semipermeabili che permettono il passaggio del solo solvente.(un esempio : la natura semipermeabile della parete cellulare ne permette il funzionamento) La press.osmot. è regolata da leggi :

a) di Boyle.( per i gas applicabile ai liquidi)  $pV=cost$  e poiché  $c=1/v$  allora  $p/c=cost$ .e cioè: a temp.=cost la press. osmotica è direttamente proporzionale alla concentrazione delle soluzioni.

b)Gay Lussac (per gas applic. a liquidi) : la pressione aumenta di 1/273 ad ogni aumento di grado di temperatura, dunque la pressione osmotica è direttamente proporzionale alla temp. assoluta.

c)Avogadro :una mole di soluto esercita la pressione osmotica di 1 atm. alla temp. di 0°C se è sciolta in litri 22,414 di solvente.

d)Van'tHoff : la press.osmot. in un liquido è uguale alla pressione che la sostanza avrebbe se fosse gassificata in un egual volume:  $PV=nRT$  e  $P=(n/V)RT=$   
 = molarità 0,0821 .(273 + t°)

d)Van't Hoff (equivalente al principio di Avogadro nei gas) volumi uguali ,in soluzioni diluite, con la stessa press osmotica(a t° cost) hanno lo stesso numero di molecole

ebullioscopia

; sciogliendo sostanze praticamente non volatili in un solvente ,queste provocano un innalzamento del punto di ebollizione(perché si abbassa la tensione di vapore del liquido).

Il valore dell'innalzamento è  $\Delta$  per una concentrazione C di una sostanza a peso molecolare M del soluto e costante ebullioscopica del solvente K sarà :  $C : \Delta = M : K$  e  $\Delta = (C K / M)$

crioscopia :

per l'abbassamento del punto di congelamento di una sostanza a peso molecol. M e conc C vale la stessa legge e cioè :  $C : \Delta = M : K$  (cost criosc)

Van't Hoff ha dimostrato che fissato Q il calore di vaporizzazione o fusione e T la temperatura assoluta ,

$K = 0,0198 \cdot T^2/Q$  ( le prove si realizzano con apparecchio ebullioscopico e crioscopico di Bekmann, il cio è più veloce e preciso)

• eccezioni alla validità del metodo ebullioscopico /crioscopico :

1)soluto molto volatile : l'innalzamento è minore del reale

$\Delta = (C K / M) \cdot (1 - \alpha)$  dove  $\alpha =$  coefficiente di ripartizione =  $\text{Concentr}_{\text{nel vapore}} / \text{Conc}_{\text{nel liquido}}$

2) soluto congela col solvente l'abbassamento è inferiore al teorico.

**2.32 Equilibrio in saturazione****2.33 Solubilità in soluzioni reali****2.34 Estrazioni con solvente**

Segue la legge di ripartizione (una sostanza posta in contatto con due solventi non miscibili tra loro si ripartisce in modo che il rapporto tra le concentrazioni (o coeff di ripartizione) sia costante e cioè:  $(c_1/c_2)^{1/n} = K$  dove  $c_1$  e  $c_2$  sono le concentrazioni e  $1/n = M_1/M_2$  ( $M$ =pesi molecolari (per iodio tra etere e acqua  $K=200$ ))

**2.1 Stato solido**

Situazione della struttura chimico fisica della materia ottenuta per lento raffreddamento : si ha perfetto ordine geometrico = stato solido cristallino). Esempi : il diamante è formato da C ibridato  $sp^3$  che crea legami con struttura 3D e è diverso da grafite in cui il C ibridato  $sp^2$  forma strati esagonali sovrapposti (sia diamante che grafite sono formati da legami covalenti come  $SiO_2$  in cui manca il doppio legame ma Si è legato a 4 O che a loro volta sono legati a Si-); il NaCl è invece formato da legami ionici (solido ionico)

Con veloce raffreddamento si ha solido amorfo

**cristalli**

Le leggi della cristallografia sono :

1) Legge di Steno della costanza degli angoli diedri a  $t^\circ$  costante

2) Legge di Hauy : legge della razionalità degli indici che riferisce la forma cristallina a tre assi che siano i tre spigoli di tre facce non parallele

I cristalli hanno piani, assi e centri di simmetria e si possono raccogliere in 32 classi e 6 o 7 sistemi fondamentali (romboed., trigonale, esagonale...)

I cristalli possono passare da una forma ad un'altra ad una particolare temperatura di trasformazione creando polimorfismo. L'isomorfismo è la possibilità per sostanze chimicam. diverse di cristallizzare in forme uguali o molto simili.

L'isodimorfismo si ha in cristalli diversi tra loro (dimorfi) che insieme possono dare cristalli misti di serie diverse

Soluzioni solide = sostanze diverse cristallizzano assieme dando cristalli misti intermedi.

Isotipe= sostanze chimiche analoghe , struttura cristallina uguale ma non danno cristalli misti tra loro.

**2.2 Reticolo cristallino**

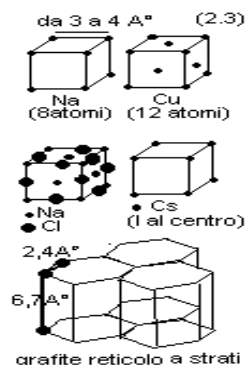
Studiato da Laue con raggi X monocromatici : l'interferenza del raggio crea una mappa in cui i piani reticolari del cristallo sono evidenti (la legge di Bragg collega la distanza  $d$  tra i piani reticolari e la lunghezza d'onda  $\lambda$  del raggio:

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

Tipi di reticolo: cubico a corpo centrato (8 atomi ai vertici e uno al centro); cubico a facce centrate (8 atomi ai vertici e 6 ai centri delle facce)

**2.3 Cristalli tipi**

fig 9



Gli atomi del cristallo sono neutri come nella blenda, diamante o sono caricati come ioni in sali

Nelle strutture ioniche gli ioni si attraggono tra cariche opposte e numero di coordinazione è il numero di atomi che circondano un unico atomo e può variare da 3 per BN a 4 per ZnS a 6 per NaCl a 8 per CaCl



#### 2.4 Difetti nelle strutture dei solidi , struttura dei metalli

Il processo di cristallizzazione di una massa fusa porta a formazione di cristalliti: particelle regolari in cui la loro grandezza dipende dalla velocità di cristallizzazione, velocità di raffreddamento, sovrapposizione : se si lascia procedere la cristallizzazione in capillari si ottiene un "monocristallo" molto fragile a causa delle superfici di slittamento dei piani di sfaldatura del reticolo

#### 2.5 Semiconduttori:

Le proprietà del Ge, C, Si, Sn sono simili perché hanno 4 elettroni esterni. In un cristallo di germanio le coppie si legano tra loro risultando circondate da 8 elettroni, se un atomo di altro tipo es: B (che ha tre elettroni esterni) entra nel cristallo di germanio esso cerca di captare un altro elettrone da una di queste coppie producendo sbilanciamento di tipo P. Ne risulta un semiconduttore ; se un altro elemento es fosforo (che è circondato da 5 elettroni esterni) entra in un cristallo di Ge esso apporta un elettrone nuovo e forma un semiconduttore di tipo N. Sovrapponendo tipo N a tipo P e applicando polo negativo a P succede che gli elettroni sono bloccati, spinti via dal B mentre se applico il polo negativo a N esso spinge gli elettroni facendo passare corrente (DIODO).

Un TRIODO o transistor si realizza con una sovrapposizione del tipo PNP oppure NPN.