

# FORMULARIO CHIMICA

- 2ª parte -

es 23-26

**CALORE MOLARE** =  $\frac{\text{Calore specifico} \cdot \text{massa molare}}{\text{mol}}$

**CAPACITA' TERMICA** =  $\frac{\text{calore assorbito}}{\text{variazione di temperatura}}$

entalpia:

$C_m = C_s \cdot M \text{ (mol)}$

$c = \frac{q}{\Delta T} \rightarrow c = \frac{n \cdot C_m}{\Delta t}$

$PV = nRT$   
↓  
 $\Delta n_g$

**P costante**

$W = P\Delta V$

$\frac{\text{cal}}{\text{c}^\circ \cdot \text{mol}} = \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{c}^\circ} \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$c = \frac{J}{K} \circ \frac{J}{c^\circ} \quad 1 \text{ cal} = 4,184 J$

$q_p = \Delta H = \Delta E + P\Delta V$

↳ calore scambiato a pressione costante

$\Delta n_g$  variazione numero di moli gas

**V costante**

$W = 0$   
 $q_v = \Delta E = \Delta U$

↳ calore scambiato a volume costante

diff. in % =  $\frac{PV}{100}$

$q = m \cdot c_s \cdot \Delta T = \text{kcal}$

fasi condensate: si traslascia diff. tra H e U

Rendimento =  $\frac{q \text{ effettivo}}{q \text{ teorico}}$

$n(\text{CH}_4) = \frac{\text{rendimento}}{\Delta H^\circ_f}$

$\Delta H^\circ_r$  = entalpia standard di reazione

$\Delta H^\circ_f$  = entalpia standard di formazione

q teorico = quello che non viene perso

metano bruciato = e' nei reagenti

l'acqua viene utilizzata a = e' nei prodotti

$\Delta H^\circ_r = \sum_n \Delta H^\circ_f \text{ (prodotti)} - \sum_m \Delta H^\circ_f \text{ (reagenti)}$

condizioni standard

$T = 0^\circ\text{C} (273 \text{ K})$

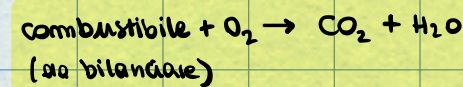
$P = 1 \text{ atm}$

$V_m \text{ (gas ideale)} = 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$

n' moli (coeff. stechiometrici)

problema  $\Delta H^\circ_r$  mancante con  $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$

combustione



$n(\text{combustibile}) = \frac{\text{calore prodotto (ipotetico)}}{\Delta H^\circ(\text{combustibile})} \rightarrow \text{KJ/mol}$

- rottura legame  $\Delta H > 0$
- formazione legame  $\Delta H < 0$

$n(CO_2) = \text{coeff.stech. } CO_2 \cdot n(\text{combustibile})$

Casi particolari:

**SISTEMA ISOLATO** - conservazione energia = nessuna variazione  $\left\{ \begin{array}{l} q=0 \\ W=0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta E = 0$

**SISTEMA CHIUSO**  $\Delta E = E_f - E_i = +q - W$  Lavoro COMPIUTO  
calore ASSORBITO

**PROCESSO ADIABATICO** - il sistema non scambia calore  $q=0 \Rightarrow \Delta E = W$

**LAVORO NULLO** - il sistema non compie ne' subisce lavoro  $W=0 \Rightarrow \Delta E = q$

**TRASFORMAZIONE CICLICA**  $E_f = E_i \Rightarrow \Delta E = 0$   $q = W$  Trasn. reversibili - non c'e' dispendio di calore

• Reazione **endotermica** ... se un valore cresce  $\rightarrow$  il sistema acquisisce calore valori entalpia  $\oplus$   
ambiente  $\xrightarrow{\text{calore}}$  Sistema  
l'ambiente perde calore

• Reazione **esotermica** ... se un valore diminuisce  $\rightarrow$  il sistema rilascia calore valori entalpia  $\ominus$   
Sistema  $\xrightarrow{\text{calore}}$  ambiente  
l'ambiente acquisisce calore

es 27-28

**▶ Riassumendo:**  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ : processo *spontaneo*, sistema *non in equilibrio*.  
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$ : processo *reversibile*, sistema *in equilibrio*.  
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0$ : processo *spontaneo in senso opposto*.

verso dx

verso sx

energia libera di Gibbs:

$$\Delta G_r^\circ(298\text{ K}) = \Delta H_r^\circ(298\text{ K}) - T \Delta S_r^\circ(298\text{ K})$$

$$\Delta G_{(T,P)} = \Delta G^\circ(T) + RT \ln Q$$

$Q =$  quoziente di reazione  
 → ci dice in che direzione va la reazione

all'equilibrio = no spostamento della reazione

**NB.**  $\Delta G_f^\circ$  degli elementi è nullo / idem  $\Delta H_f^\circ$

$K = Q$  all'equilibrio

- $Q$  indica le pressioni parziali istante per istante (spostamento)
- $K$  indica le pressioni parziali all'equilibrio

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

all'equilibrio  $\rightarrow \Delta G = 0 \quad Q = K_p \quad \Delta G_{(298\text{ K})} = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Attenzione:  $R = 8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$  perché  $\Delta G$  è espresso in kJ.

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$$

**NB** All'equilibrio considero solo le specie gassose nella  $K_p$

$K \gg 1$  reaz. spostata verso i prodotti (dx)

$K = 1$  reaz. all'equilibrio

$K \ll 1$  reaz. spostata verso i reagenti (sx)

**NB.**  $\Delta S^\circ$  degli elementi = nullo solo a  $0^\circ\text{C} / 273\text{ K}$

massimo  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a  $298\text{ K}$  perché sono tabulati così  
 per piccole variazioni di temperatura è trascurabile

Calcolare  $K_p$   
 se  $\Delta G_r^\circ$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{eq con } \Delta H^\circ \text{ e } \Delta S^\circ \\ \text{eq con } \Delta G_f^\circ \end{array} \right.$

Relazione tra  $K_p$  e  $K_c$   $R = 0,0821$

$$p_c = \frac{n_c RT}{V} = [C]RT$$

Equazione di Van't Hoff: variazione di  $K$  con la temperatura

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Somma  $p$  parziali =  $p$  totale  
 parentesi negativa se  $T_2 > T_1$   
 $\Delta H < 0$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}} \right)^{\Delta n} \cdot K$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}}$$

es 29-32

Ne deriva che a  $T = \text{cost.}$ , essendo  $K_p = \text{cost.}$ , al variare di  $P_{\text{tot}}$  dovrà variare  $R_x$ :  
 Per  $\Delta v > 0$  se  $P_{\text{tot}}$  aumenta  $\Rightarrow R_x$  deve diminuire  $\Rightarrow$  reazione spostata verso sinistra  
 Per  $\Delta v < 0$  se  $P_{\text{tot}}$  aumenta  $\Rightarrow R_x$  deve aumentare  $\Rightarrow$  reazione spostata verso destra  
 per  $\Delta v = 0$  la pressione è ininfluente sulla composizione della miscela all'equilibrio.

$$K_p = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} P_{\text{tot}}^{\Delta v}$$

delta nu  $\Delta v = c + d - a - b$

con composto generico  $i$ :  $\chi_i$  (chi)

frazione molare  $\chi_i = \frac{n_i}{n_t}$

$p_i = \chi_i \cdot p_{\text{tot}}$

Le pressioni = rispetto a 1 atm

Le concentrazioni = rispetto a  $\frac{1 \text{ mol}}{\text{L}}$

**VARIAZIONE CONCENTRAZIONE** (principio di Le Chantelier)

•  $K$  deve essere costante  
 se aumento il denominatore  $\rightarrow$  devo aumentare il numeratore (e viceversa)

$$Q_c = \frac{[NO_2]_{(2)}^2}{[N_2O_4]_{(2)}} < K \quad \text{nel momento dell'aggiunta}$$

quoziente di reazione - lo posso scrivere come:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \left( \frac{Q}{K} \right)$$

aumento il reagente

la reazione si sposta a destra

$Q < K$   
 $\ln \frac{Q}{K} < 0$   
 $\Delta G < 0$

aumento il prodotto

la reazione si sposta a sinistra

$Q > K$   
 $\ln \frac{Q}{K} > 0$   
 $\Delta G > 0$

## VARIAZIONE PRESSIONE

> P e' al numeratore

aumento della pressione → l'equilibrio si sposta dove sono meno moli

diminuzione della pressione → l'equilibrio si sposta dove sono piu' moli

es  $n(\text{prod}) > n(\text{reag})$

aumento fraz. molare o concentraz. reagenti

es  $n(\text{prod}) < n(\text{reag})$

aumento fraz. molare o concentraz. prodotti

## VARIAZIONE TEMPERATURA

aumento della temperatura = reazione endotermica = la reazione si sposta a destra

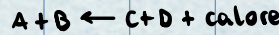


↘ aumenta

↘  $\Delta H^\circ > 0$  e rottura legami

$$\text{se } T_2 > T_1 \rightarrow \frac{\ln K_2}{K_1} > 0 \rightarrow K_2 > K_1$$

diminuzione della temperatura = reazione esotermica = la reazione si sposta a sinistra



↘ aumentano

↘  $\Delta H^\circ < 0$  si formano legami

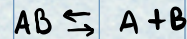
$$\text{se } T_2 < T_1 \rightarrow \frac{\ln K_2}{K_1} < 0 \rightarrow K_2 < K_1$$

## VARIAZIONE VOLUME

aumento del volume → l'equilibrio si sposta dove sono piu' moli

diminuzione del volume → l'equilibrio si sposta dove sono meno moli

## DISSOCIAZIONE



$$[A] = \frac{n(A)}{V}$$

NB

in soluzioni molto diluite, anche gli elettroliti deboli sono completamente dissociati

frazione di mole dissociate:

$$\alpha = \frac{n_A}{n_{AB}^\circ} \quad \alpha = \frac{n_B}{n_{AB}^\circ}$$

$n_{AB}^\circ$  = moli iniziali di AB  
 $n_A$  o  $n_B$  = n° di moli dissociate

$$n_A = n_B = \alpha \cdot n_{AB}^\circ$$

$n_{\text{totali}} - n_{AB}(\text{equilibrio}) = n_{AB}^\circ - n_A = n_{AB}^\circ - n_{AB}^\circ \cdot \alpha = n_{AB}^\circ (1 - \alpha)$

grado di dissociazione:

$$\alpha = \frac{[A]}{[AB]^\circ} \quad \alpha = \frac{[B]}{[AB]^\circ}$$

$[AB]^\circ$  = concentrazione iniziale di AB  
 $[A]$  oppure  $[B]$  = quantita' dissociata

\*

Problema che vuole % di  $H_2$ :

- considero  $p_{\text{TOT}} = p(H_2) + p(CH_4)$  (solo gassosi)
- imposto  $p(H_2) = x$  e  $p(CH_4) = 1 - x$
- risolvo uguagliando a  $K_p$
- trovo  $x$  (no soluz. negative)
- calcolo  $x(\text{chi}) \cdot 100$

$$K_c = \frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{n_A v^{-1} \cdot n_B v^{-1}}{n_{AB} v^{-1}} = \frac{n_A n_B}{n_{AB}} \cdot \frac{1}{v} = \frac{n_{AB}^\circ \alpha^2 \cdot 1}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{v} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} [AB]^\circ$$

Frazione molare del componente A in una soluzione è data dal rapporto  $\chi_A = n_A / n_{\text{tot}}$ . Può variare tra  $0 < \chi_A < 1$  e  $\sum \chi_i = 1$

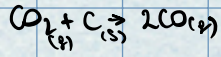
La pressione parziale del gas A in una miscela è data dal prodotto della frazione molare di A per la pressione totale P (legge di Dalton):  $p_A = \chi_A P$ , quindi  $\chi_A = p_A / P = n_A / n_{\text{tot}} = v_A / V$

Se la percentuale in volume è data dal volume parziale  $v_A \times 100$

$$\% v_A = v_A / V \times 100 = \chi_A \times 100$$

variazione in percentuale =  $\frac{\text{soluzione dalle moli iniziali}}{\text{dalle moli iniziali}} \rightarrow \chi = \frac{n(\text{composto})}{n_{\text{TOT}}}$   $K_p = \frac{\chi_1 \cdot P_{\text{TOT}}}{\chi_2 \cdot P_{\text{TOT}}}$

P  $\rightarrow$  si trova da  $K_p \rightarrow$  si trova da  $\Delta G^\circ (298\text{K}) \rightarrow$  Van't Hoff  $K_p(500\text{K})$   
(298K)



$\alpha =$  frazione di  $\text{CO}_2$  che reagisce con C

$$C = \frac{n}{n^\circ \text{CO}_2}$$

moli che stanno reagendo  $\uparrow$   
moli iniziali di  $\text{CO}_2$   $\downarrow$

$$\sum \chi_i = 1$$

$$\chi_{\text{CO}_2} + \chi_{\text{CO}} = 1$$

$$\chi_{\text{CO}} = x$$

$$\chi_{\text{CO}_2} = 1-x$$

stessa cosa ma per la concentrazione

composit.

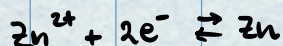
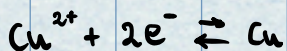
dei gas all'equilibrio

= % dei gas presente all'interno della miscela

# Elettrochimica

## Nernst ridotta → trovare E

Semi reazioni:



Potenziali dei due elettrodi:

$$E_{\text{Cu}} = 0,342 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{2,50 \cdot 10^{-2}} = 0,295\text{V}$$

$\downarrow$  n° elettroni       $\downarrow$  concentrazione  $\text{Cu}^{2+}$

$$E_{\text{Zn}} = -0,760 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{1,30 \cdot 10^{-3}} = -0,845\text{V}$$

$\downarrow$  n° elettroni

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 1,14\text{V}$$

$$\Delta E^\circ = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

$$\Delta E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,342\text{V}$$

$$\Delta E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760\text{V}$$

concentraz. solidi = 1

⊕ catodo  
riduzione  
⊖ anodo  
ossidazione

Semireazione

↓  
si scrive nel senso della riduzione

all'equilibrio  $Q_c = K_c$   $Q_p = K_p$

$$K_{eq} = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,0592}}$$

**- Pile:**

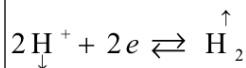
$$\Delta E = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

$$E = E^0_{(Oss/Rid)} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox_1][rid_2]}{[ox_2][rid_1]} \quad \{\text{generale}\}$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[ox]}{[rid]} \quad \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{ossidato} \\ \{25^\circ \text{ e } 1 \text{ atm}\} \\ \leftarrow \text{ridotto} \end{array} \right.$$

$$\Delta E = \frac{0,0592}{n} \log \frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{min}}} \quad \{\text{pila a concentrazione}\}$$

ridotto o che si ossida



ossidato o che si riduce

ox ⇒ perdita  $e^-$  ⇒ aumenta il potenziale

rid ⇒ acquisto  $e^-$  ⇒ diminuisce il potenziale

⊕ = catodo = riduzione = dx

⊖ = anodo = ossidazione = sx

Se l'equilibrio è eterogeneo, e quindi nella reazione di equilibrio sono coinvolte specie in fasi diverse, bisogna indicare nell'espressione di Q le pressioni parziali (se gas), le concentrazioni molari per le specie in soluzione mentre i solidi e i liquidi non sono indicati.

$$\text{Rendimento della corrente} = \frac{Q_{\text{effettiva}} (C)}{Q_{\text{totale}} (C)}$$

$$Q (C) = I (A) \times t (s) \times z = F (C/mol) \times n (mol) \times z$$

↑  
n° elettroni scambiati nella reaz.

$$\text{Quantita' di sostanza (mol)} = \frac{Q_{\text{totale}} (C)}{9,65 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1} \cdot z}$$

**Ordine di scarica agli elettrodi**

Al catodo ⇒ riduzione specie con il potenziale di riduzione maggiore

All'anodo ⇒ ossidazione specie con il potenziale di riduzione minore

NB: fenomeni di sovratensione possono invertire l'ordine di scarica basato sui potenziali

# Cinetica Chimica

## Velocità di reazione

velocità istantanea

$$v = \frac{dc}{dt} \quad \text{concentrazione}$$

$v_{max}$ : inizio del processo

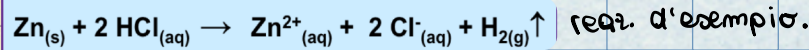
$v_{min}$ : raggiungimento dell'equilibrio  
 $v=0$



• v istantanea:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

- reagenti = decrescono: negativi  $\rightarrow$  bisogna cambiare segno
- prodotti = crescono: positivi  $\rightarrow$  non c'è bisogno di cambiare segno



### > Dipendenza dalla concentrazione

legge cinetica

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = k[HCl]$$

$[X]$  = concentrazione

- + cresce HCl + cresce la velocità
- la variazione di concentrazione  $\propto$  HCl

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f(T)$$

T = temperatura

- Se aumento la temperatura la reazione è + veloce

### > Dipendenza dall'area superficiale

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f(A)$$

A = area superficiale (sistema eterogeneo)

- V di Zn in 20 pezzi = maggiore
- L'area superficiale in 20 pezzi è + grande
- maggiore frequenza dell'incontro dei reagenti con lo zinco

> V di Zn pezzo unico = minore

### > Dipendenza da catalizzatori o inibitori

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f(NaCl)$$

Inibizione da componente estraneo

(Esempio di sodio: rallenta il processo)

- considero sempre gli stessi fattori: Zn in magg. pezzi

$\rightarrow$  intervengono sulla velocità che porta all'equilibrio

**inibitore** = impedisce / rallenta la reazione

**catalizzatore** = permette / accelera la reazione

## Equazione cinetica differenziale

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$K = \frac{v}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

$$K = \frac{\frac{\text{moli}}{l} \frac{1}{s}}{\left(\frac{\text{moli}}{l}\right)^{\alpha + \beta}}$$

$\alpha$  = ordine di reazione relativo ad A

$\beta$  = ordine di reazione relativo a B

$\alpha + \beta$  = ordine di reazione complessivo

## • Determinazione dell'ordine di reazione

$\ggg$  l'ordine esprime la molarità = quante molecole intervengono nel processo

bisogna valutare nel tempo seguendo la concentrazione di un componente in presenza di eccesso degli altri reagenti

### $\ggg$ reazioni del 1° ordine

- considero reazione di tipo  $A \rightarrow$  prodotti (dove ho solo un reagente)

eq. cinetica di A:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]^0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]^0$$

$[A]^0$  è la concentrazione del componente A al tempo  $t=0$   
 $\rightarrow$  costante

$$[A] = [A]^0 \cdot e^{-kt}$$

## Cinetica chimica ed equilibrio



$K_{\text{termodinamica}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$   
 $\rightarrow$  esprime la costante di equilibrio

$$v_{\text{diretta}} = k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] = v_{\text{inversa}}$$

$k$  cinetiche

## >>> reazioni del 2° ordine

- considero reazione analoga

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]^0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]^0} + kt$$

**Tempo di dimezzamento** → altro metodo per determinare l'ordine di reazione

> **concetto**: tempo necessario affinché un reagente si riduca della metà:  $[A]_t = \frac{1}{2} [A]^0$

• la usiamo con un reagente (se ne ho due: studio il largo eccesso e la scarsità → metodo grafico)

• si usa con reazioni cinetiche del tipo:  $-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$  → ordine generico di reazione

- se considero, ad es  $n=1$ , reazione del 1° ordine, si ha:  $\ln \frac{[A]}{[A]^0} = -k \cdot t$  ma  $t = t_{1/2}$   $[A] = \frac{1}{2} [A]^0$

$$\text{quindi } \ln \frac{[A]^0}{2[A]^0} = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$$

oss. solo in questo caso, il tempo di dimezzamento è costante e non dipende dalla  $[A]^0$

## Equazione di Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \left( \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right) - \left( \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \right)$$

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

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