



CHIMICA GENERALE E LABORATORIO

Anno Accademico 2024/2025

Prof. Francesco Capozzi

Docente: Francesco Capozzi

Crediti formativi: 6

Modalità didattica: Convenzionale - Lezioni in presenza

Campus: Cesena

Corso: Laurea in Scienze e cultura della gastronomia (cod. 5808)

Valido anche per Laurea in Viticoltura ed enologia (cod. 8527)

Laurea in Tecnologie alimentari (cod. 8528)

SSD: CHIM/03

Lingua di insegnamento: Italiano

Conoscenze e abilità da conseguire

Al termine dell'insegnamento, lo studente conosce le basi teoriche necessarie per la comprensione della struttura della materia, nelle sue costituenti atomiche e molecolari. Possiede un metodo adatto alla trattazione scientifica dei fenomeni alla base della trasformazione della materia con modelli adeguati alla descrizione rigorosa degli aspetti termodinamici e cinetici.

Contenuti

Struttura della materia. Miscele di sostanze. Stati di aggregazione. Atomi e loro proprietà periodiche. Legami chimici e stabilità della materia. Struttura delle molecole e formule chimiche. Il concetto di mole. Reazioni e bilanciamento delle equazioni chimiche. Termodinamica chimica e equilibri dinamici. Soluzioni e solubilità. Acidi e basi. Ossidazioni. Velocità delle reazioni ed effetto della temperatura.

Testi/Bibliografia

Titolo: Chimica

Autori: Bertini Ivano, Luchinat Claudio, Mani Fabrizio

Editore: CEA

Pagine: 512

ISBN: 8840812857

Titolo: Viaggio nella Chimica

Autori: Alberto Credi et al.

Editore: EdiSES

Pagine: 481

ISBN:978 88 3623 111 9

Titolo: Fondamenti di Chimica Generale

Autori: Francesco Demartin et al.

Editore: EdiSES

Pagine: 508

ISBN:978 88 3623 083 9

Metodi didattici

L'insegnamento si compone di 6 CFU (60 ore per TA e VE, 48 ore per SCdG). Ogni CFU comprende il 60% delle ore nella forma di lezioni teoriche frontali e il 40% delle ore come esercitazioni in aula o in laboratorio. Le esercitazioni pratiche sono svolte nel Laboratorio di Chimica presso il Campus di Cesena (Villa Almerici) dotato di 30 postazioni con corredo di vetreria e strumentazione di base (pHmetro, agitatori magnetici e piastre riscaldanti).

L'obiettivo delle esercitazioni pratiche è duplice:

- Far acquisire allo studente dimestichezza con la strumentazione e con le norme di sicurezza del laboratorio chimico.
- Sviluppare nello studente la capacità di collegare i risultati di una esperienza empirica alle conoscenze acquisite durante le lezioni teoriche frontali

Valutazione dell'apprendimento

L'esame di fine corso mira a valutare il raggiungimento dei seguenti obiettivi didattici:

- Capacità di descrivere la materia alimentare mediante modelli semplificati che giustifichino le proprietà osservate.
- Capacità di descrivere, con proprietà di linguaggio e rigore scientifico, la composizione degli alimenti dal punto di vista chimico.
- Capacità di descrivere i fenomeni che portano alla trasformazione delle sostanze.

Modalità di verifica

L'esame comprende una prova scritta della durata di 2 ore seguita, in caso di superamento e dopo pochi giorni, da una prova orale. La prova scritta consiste di 6 esercizi che riguardano: equazioni chimiche, strutture molecolari ed esercizi numerici su soluzioni e loro proprietà, pH, solubilità, elettrochimica, termodinamica e cinetica chimiche.

Gli studenti che superano la prova scritta con un voto superiore o uguale a 19/30 potranno sostenere la prova orale, con verbalizzazione del voto, in qualunque appello entro lo stesso anno solare della prova scritta. Nel caso in cui allo scritto sia stato assegnato un punteggio pari a 18/30, l'esame orale dovrà essere sostenuto nella stessa sessione della prova scritta. La prova orale trarrà spunto dagli argomenti affrontati nella prova scritta, con i dovuti approfondimenti su base teorica di tutti gli argomenti del programma.

Le prove di esame verranno svolte in presenza.

Strumenti a supporto della didattica

Il materiale didattico proiettato a lezione sarà messo a disposizione dello studente in formato elettronico. Per ottenere il materiale didattico consultare il sito web:

<http://www.francescocapozzi.it>

Username e password sono riservati agli studenti iscritti al corso e saranno riferiti dal docente all'inizio del corso, direttamente a lezione oppure mediante posta elettronica, previa iscrizione alla corrispondente lista di distribuzione.

Eventuali registrazioni audio delle lezioni saranno consentite, a patto che siano rese disponibili a tutti gli studenti mediante condivisione dei file mp3 in aree riservate del sito docente.

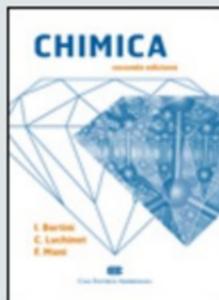
Orario di ricevimento

Consultare il sito web di [Francesco Capozzi](#)

CHIMICA
Seconda edizione

I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

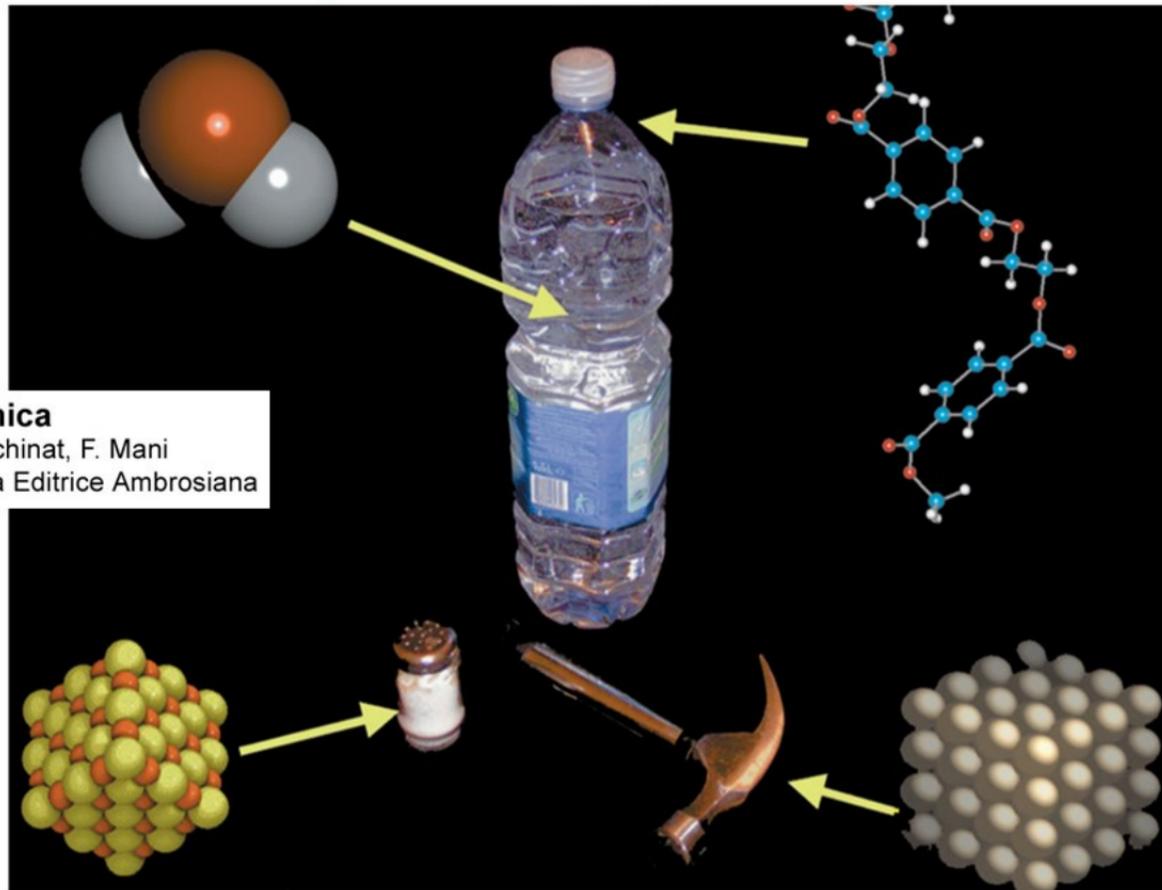
Destinatari
Autore/i
Contenuti
Anteprima
Indice
Servizi al volume
Strumenti per la didattica



Isbn 978-8808-18135-0
 2011
 528 pagine
 19,6x27 cm
 broccura
 Euro 59,00



Composizione della materia

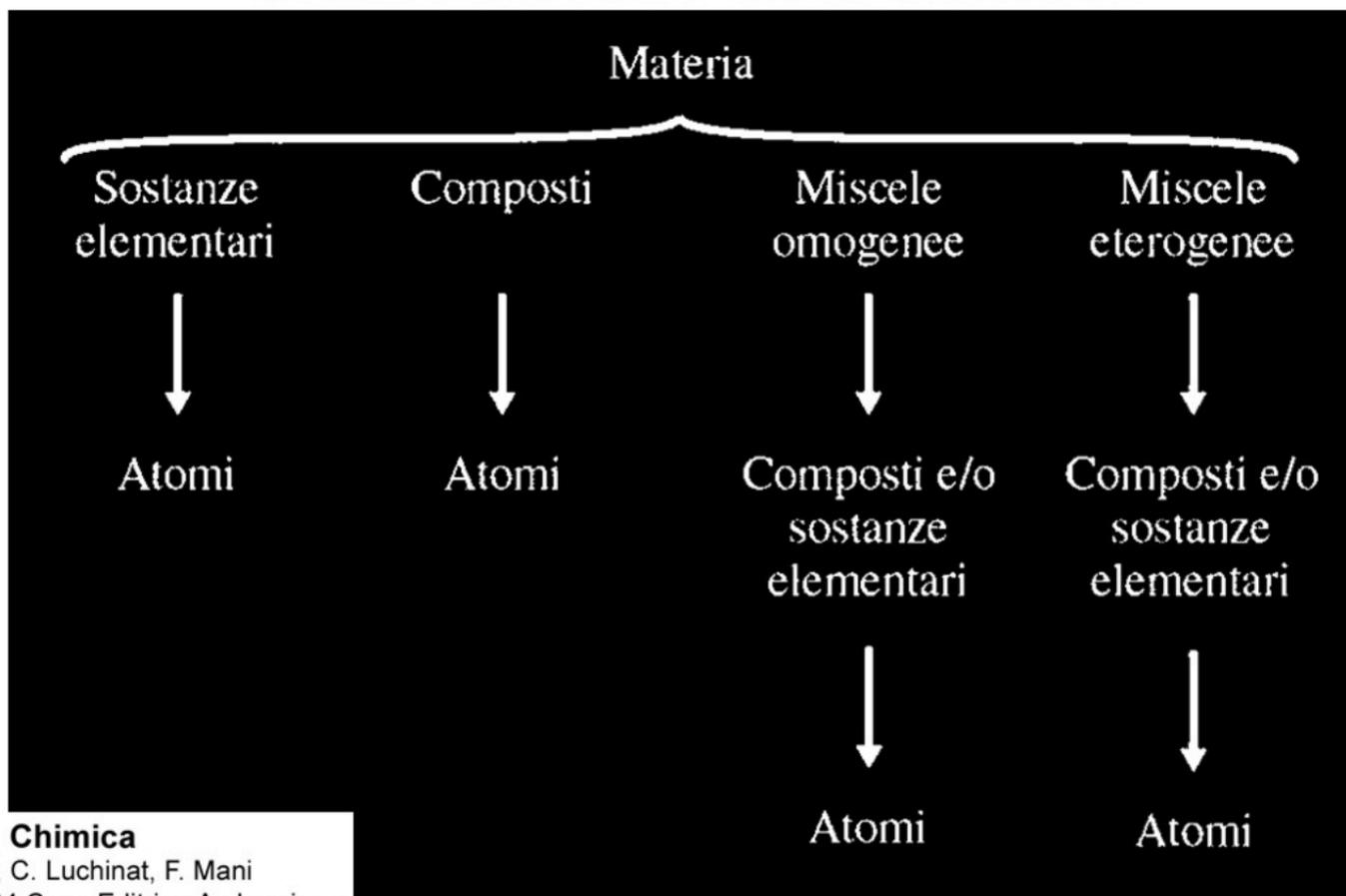


Chimica

I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

Classificazione della materia



Chimica

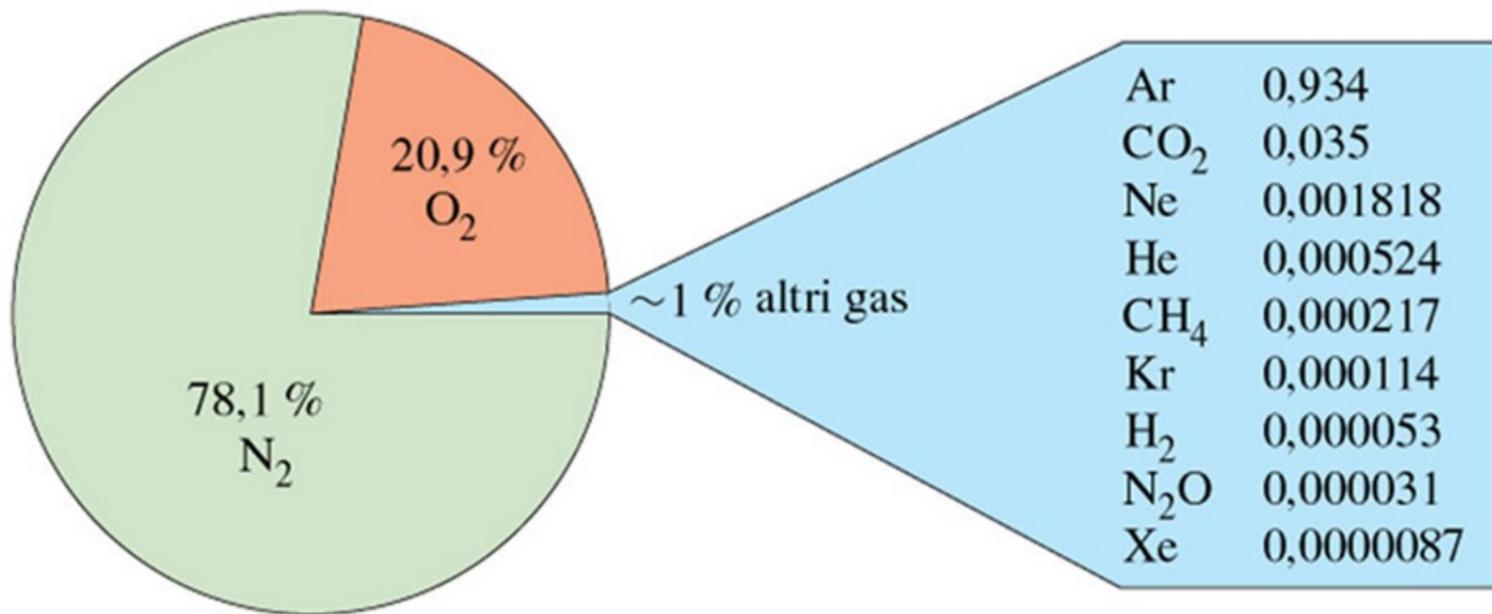
I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

Miscela eterogenee



Composizione di miscele omogenee

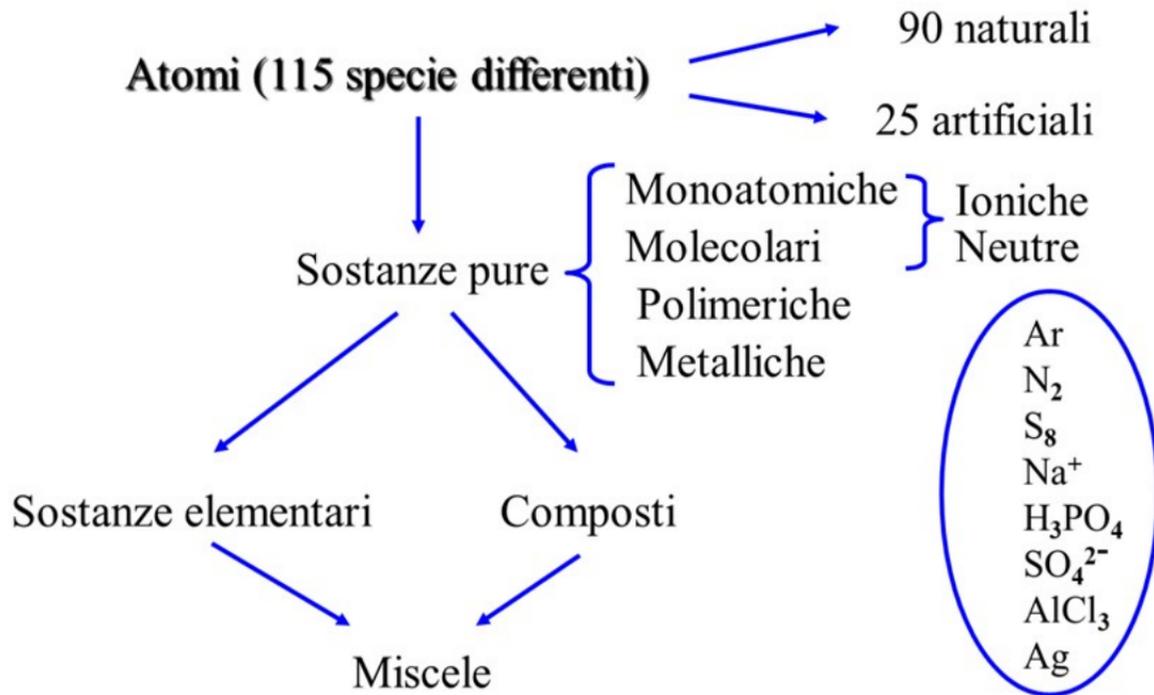


Chimica

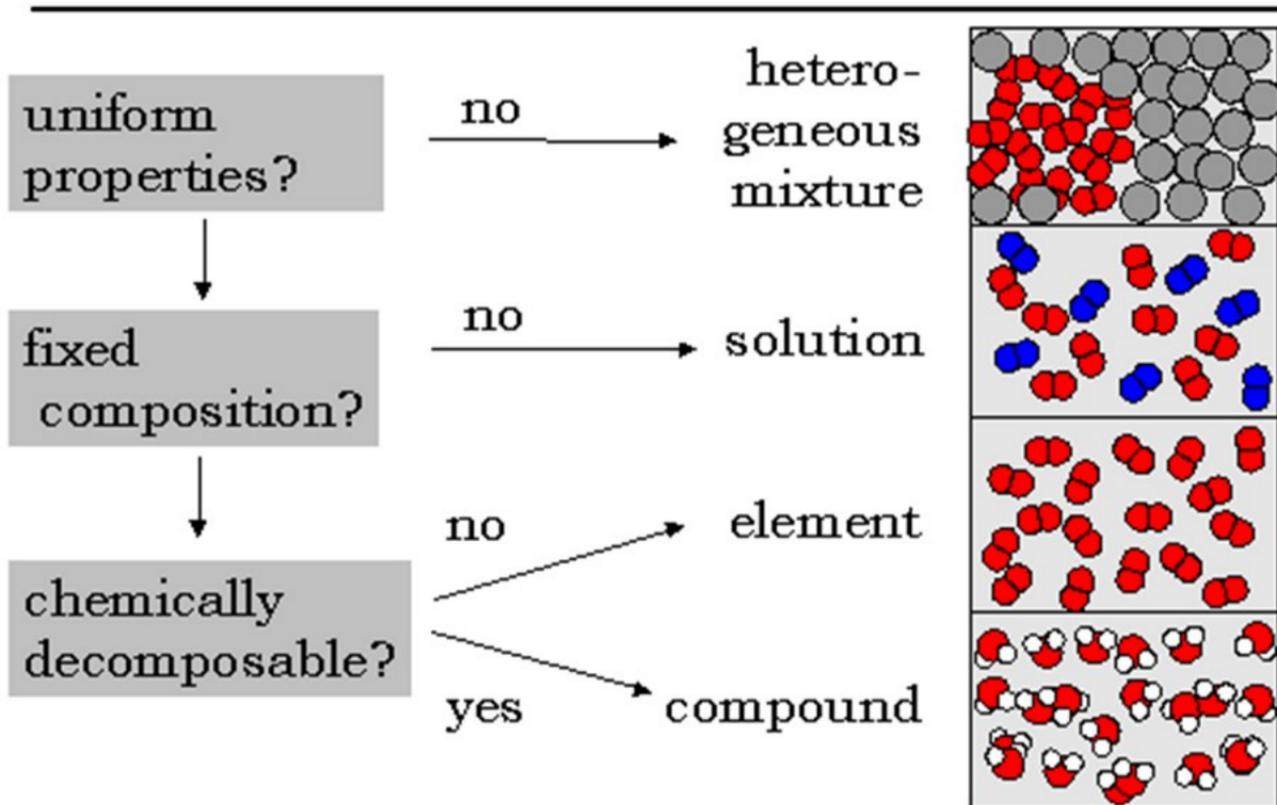
I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

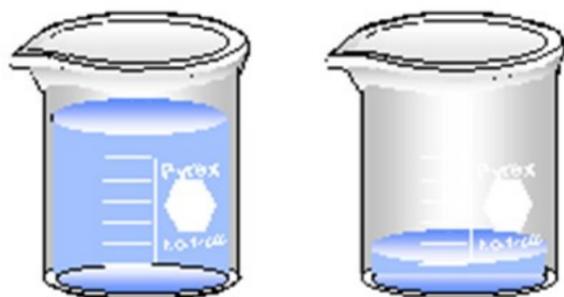
Organizzazione della MATERIA



Classificazione della materia



Proprietà della materia

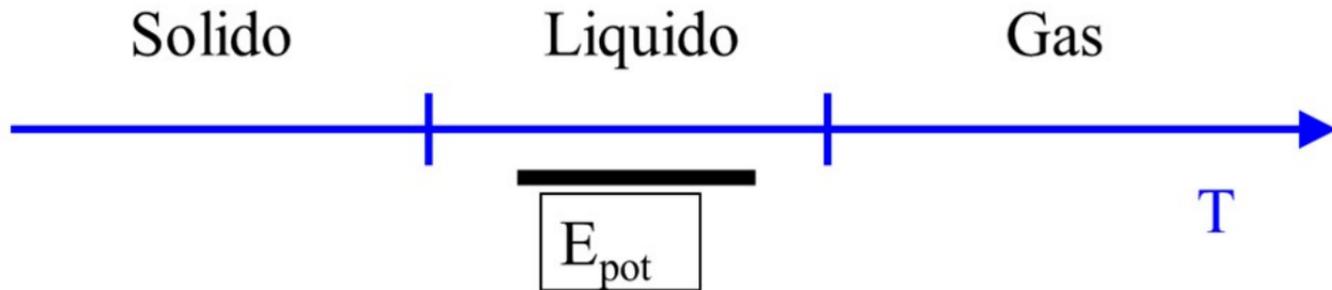


Extensive Properties	volume:	100 mL	15 mL
	mass:	99.9347 g	14.9902 g
Intensive Properties	density:	0.999 g/mL	0.999 g/mL
	temperature:	20°C	20°C

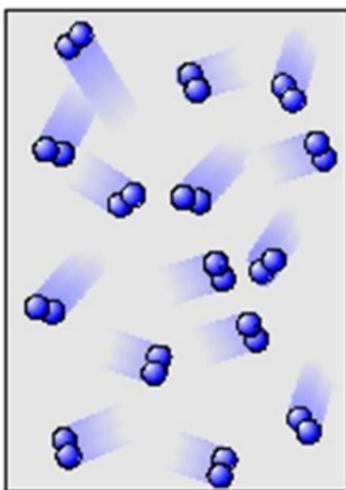
Stati di aggregazione

Energia potenziale : forze di interazione tra particelle

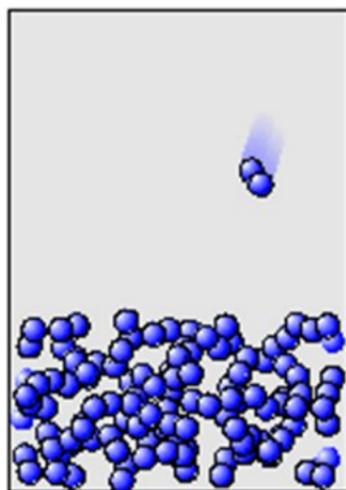
Energia cinetica : agitazione termica ($E_{\text{cin}} = 3/2 kT$)



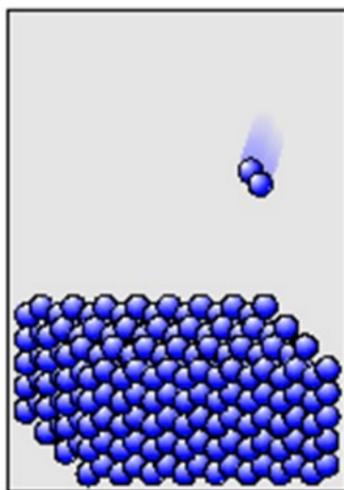
Stati della materia



gas
disorder

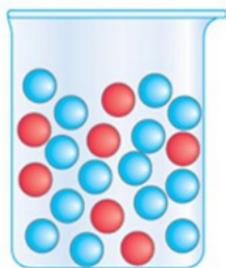


liquid
*short range
order*

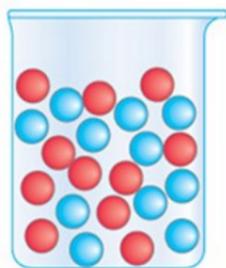


solid
*long range
order*

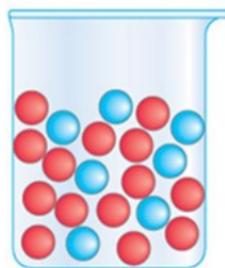
Formazione di miscele omogenee



$x = 1/3$



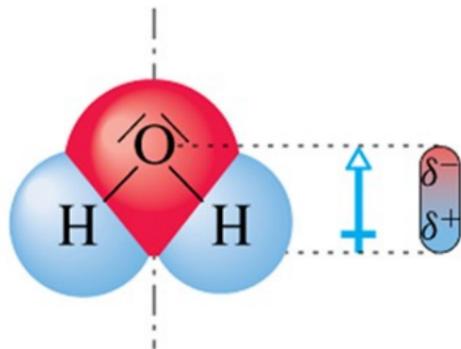
$x = 1/2$



$x = 2/3$

● Molecola di alcol

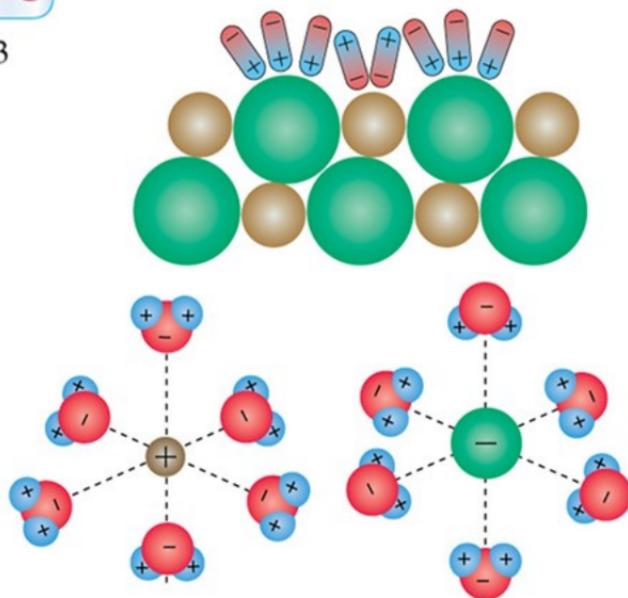
● Molecola d'acqua



Cl^-



Na^+



Chimica

I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

Miscela

Tranne che per rare eccezioni (miscela azeotropiche ed eutettiche) la composizione chimica varia durante le transizioni di stato.

Omogenee

- Soluzioni
- Leghe

Eterogenee

Fase dispersa				Fase disperdente
Sol	Liq	Gas		
Fumo	Nebbia, aerosol	Sempre omogenea	Gas	
Sospensione	Emulsione	Schiuma	Liq	
Composito	Gel	Corpo poroso	Sol	

Composizione dell'albume d'uovo

Acqua	85,6-88%
Proteine	10,8-12,6%
Lipidi	0,2-0,3%
Glucidi	0,7-0,8%
Altro	0,6-0,9%

L'uovo non ha rivali . . .

In rapporto al suo contenuto proteico esso non teme rivali in termini di convenienza:

Un grammo di proteine 'da uovo' costa 2,7 cent€

3,6 latte di mucca

3,5 petto di pollo

3,9 lombo di maiale

5,8 noce di vitello

3,6 mozzarella di vacca

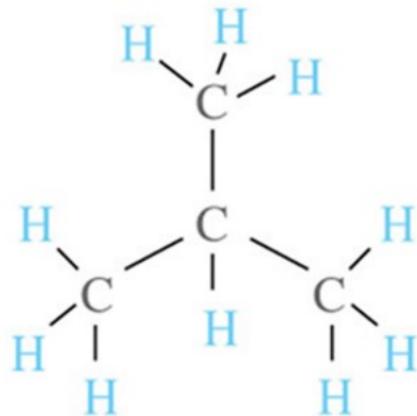
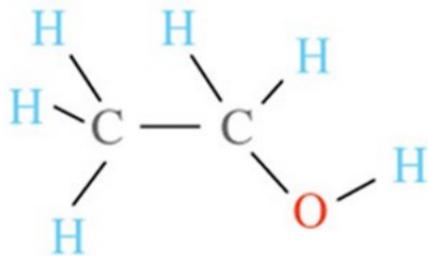
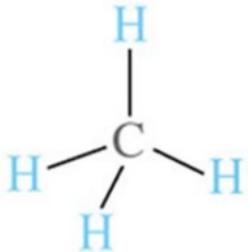
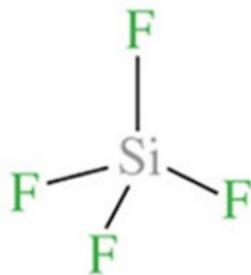
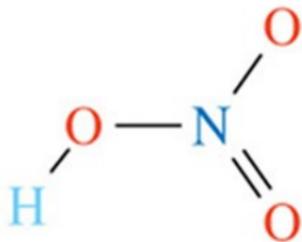
8,3 mozzarella di bufala

9,1 prosciutto di Parma

10,6 merluzzo fresco

稿膨るジミ資にし最像
は大コ点ラ料保たも度
レでレ図あ般管今魅さ
オ驚ク入口公さ回的れ
ナ嘆シでジ開れそなた
ドにヨあアさて稿上ラ
の値ンイ書れきう高ク
中すペタ館ずまち解テ

Formule chimiche delle sostanze



Chimica

I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

Formula chimica

Indica quale elemento (sostanze elementari) o quali elementi (composti) sono presenti nella sostanza ed il rapporto del numero di atomi di ciascuno di essi. Ogni elemento è rappresentato dal simbolo atomico.

Formula minima o empirica: è la formula più semplice ricavata dall'analisi elementare. Utilizza il numero intero più basso possibile per ciascun elemento che permette di esprimere correttamente il rapporto tra gli atomi presenti nella sostanza.

Formula molecolare: indica il numero di atomi di ciascun elemento che costituisce una molecola

Tavola periodica

Elements: Families and Groups

alkali metals

inert gases

H	alkaline earth metals										halogens				He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	d-transition metals										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt									

f-transition metals

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Formule chimiche

Nome sostanza	Formula minima	Formula molecolare	Formula ionica	Unità strutturali
Ossido di idrogeno	H_2O	H_2O		
Perossido di idrogeno	HO	H_2O_2		
Tetraossido di azoto(IV)	NO_2	N_2O_4		
Zolfo	S	S_8		
Carbonio	C			
Mercurio	Hg			
Ossido di sodio	Na_2O		Na_2O	Na^+, O^{2-}
Perossido di sodio	NaO		Na_2O_2	Na^+, O_2^{2-}
Tetraossofosfato(V) di calcio(II)	$Ca_3P_2O_8$		$Ca_3(PO_4)_2$	Ca^{2+}, PO_4^{3-}
Idrossido di calcio(II)	CaH_2O_2		$Ca(OH)_2$	Ca^{2+}, OH^-
Tetraossosolfato(VI) di ammonio	$H_8SN_2O_4$		$(NH_4)_2SO_4$	NH_4^+, SO_4^{2-}
Cloruro di calcio(II)	$CaCl_2$		$CaCl_2$	Ca^{2+}, Cl^-

Numero di ossidazione

- L'idrogeno ha sempre N.O. = +1, tranne che nei composti binari con i metalli, con cui forma gli idruri [N.O.(H) = -1]
- L'ossigeno ha sempre N.O.= -2, tranne che nei perossidi [N.O.(O) = -1] e nei composti binari con il fluoro [N.O.(O) = +2]
- Tutti gli elementi hanno N.O. = 0 nel loro stato elementare

H₃PO₄ (molecola neutra):

H = +1; O = -2; P = ?

Acido **tetraossofosforico**(V)

$$\text{H} \rightarrow +1 * 3 = +3$$

$$\text{O} \rightarrow -2 * 4 = -8$$

$$+3 - 8 + x = 0$$

$$\text{P} \rightarrow x = -3 + 8 = +5$$

Suffissi e prefissi

Mono-	:	1
Bi- (Di-)	:	2
Tri-	:	3
Tetra-	:	4
Penta-	:	5
Esa-	:	6
Epta-	:	7
Octa-	:	8
Nona-	:	9
Deca-	:	10

-ato	Ione negativo contenente ossigeno
-uro	Ione negativo non contenente ossigeno
Acido -ico	Sostanza contenente H, O e uno dei seguenti elementi: B, C, N, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I (elementi non metallici)
Acido -idrico	Sostanza contenente H e uno dei seguenti elementi: F, S, Cl, Br, I
Tio-	Sostanza riconducibile ad un'altra in cui un atomo di ossigeno è stato sostituito da uno di zolfo

Esempi di nomenclatura (1)

N_2 : Azoto

CO : Monossido di carbonio (II)

CO_2 : Biossido di carbonio (IV) HCl : Acido cloridrico

Cl^- : Ione cloruro

$NaCl$: Cloruro di sodio

CN^- : Ione cianuro

KCN : Cianuro di potassio

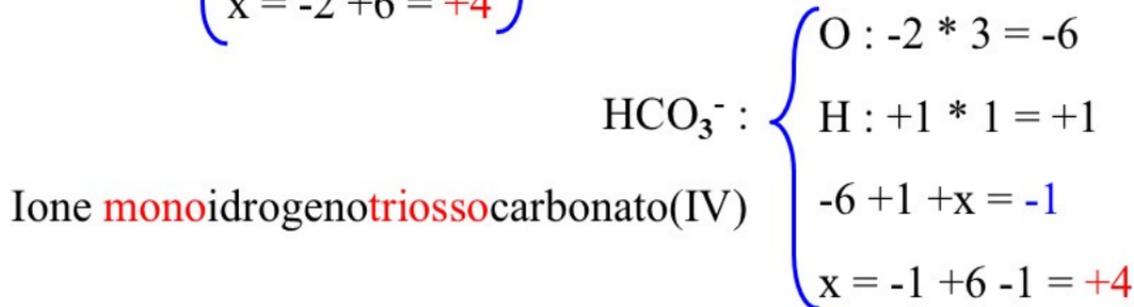
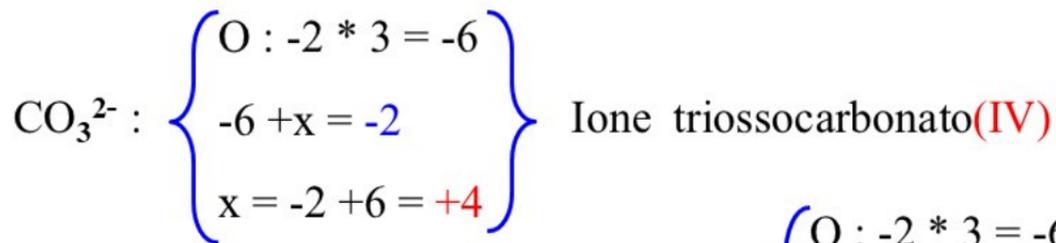
CNO^- : Ione cianato

SCN^- : Ione tiocianato

Esempi di nomenclatura (2)

NO_2 : Biossido di azoto(IV)

N_2O_4 : Tetraossido di azoto(IV)



Esempi di nomenclatura (3)

H_2SO_4 : Acido tetraossosolforico(VI)

SO_4^{2-} : Ione tetraosso solfato (VI)

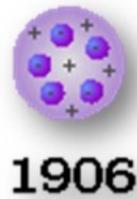
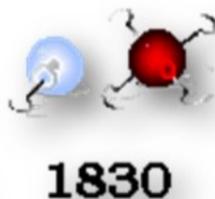
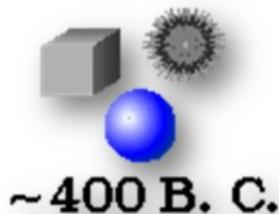
HSO_4^- : Ione monoidrogeno tetraosso solfato (VI)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: Ione tetraosso tiosolfato (II)

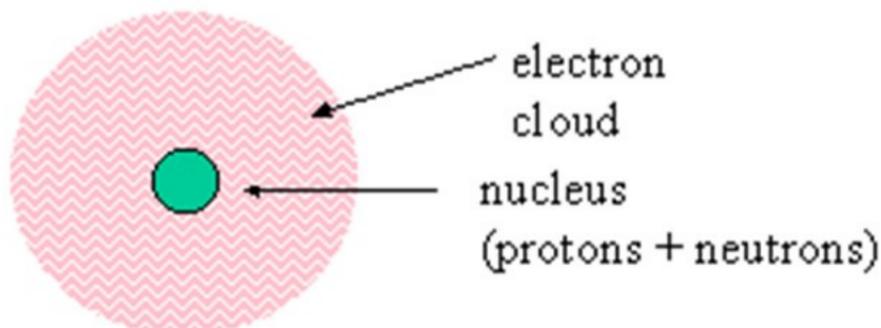
Teoria atomica

Nothing exists but atoms and empty space;
everything else is opinion. (*Demokritos*)

Everything has been thought of before. The
problem is to think of it again. (*Goethe*)



Struttura atomica



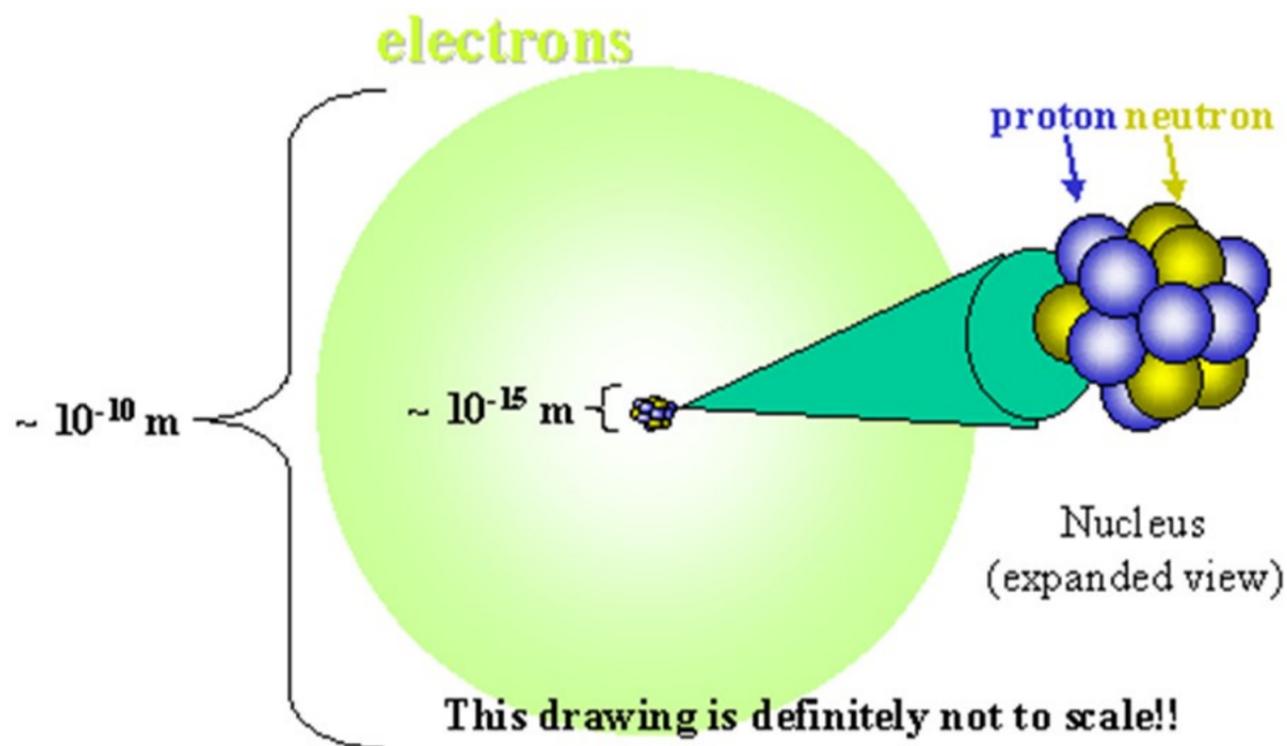
atomic number = # protons = # electrons in neutral atom

mass number = # protons + # neutrons

atomic weight = mass of an element relative to carbon of mass number 12

For many elements rounding the atomic weight to the nearest whole number gives the mass number

L'atomo e il suo nucleo



La struttura del nucleo

- ❖ nuclei are composed of “nucleons”: **protons** and **neutrons**

	Symbol	Charge	Mass, kg	Mass, amu
electron	e^-	-1	9.10953×10^{-31}	0.000548
proton	p^+	+1	1.67265×10^{-27}	1.007276
neutron	n	0	1.67495×10^{-27}	1.008665



hydrogen
nucleus



helium
nucleus



lithium
nucleus



beryllium
nucleus

Il conteggio dei nucleoni

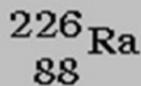
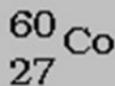
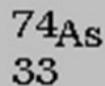
❖ atomic number (Z)

- number of protons in nucleus
- uniquely labels each element

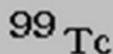
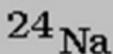
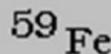


❖ mass number (M)

- number of protons and neutrons in the nucleus



nuclide symbols
are "top heavy".



sometimes Z is
omitted.

strontium-90

iodine-131

carbon-6

nuclide names use
M, not Z.

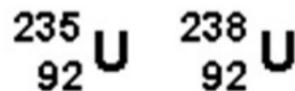
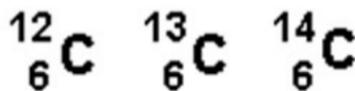
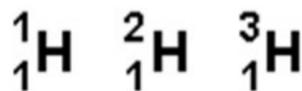
La definizione di peso atomico

- isotopes
 - form of an element having the same atomic number but different mass number
 - same number of electrons and protons
 - different number of neutrons

Isotope	Protons	Neutrons	Mass Number	Relative Abundance
C ¹²	6	6	12	98.9%
C ¹³	6	7	13	1.1%
C ¹⁴	6	8	14	trace

Isotopi

❖ **isotopes**: same Z, different M

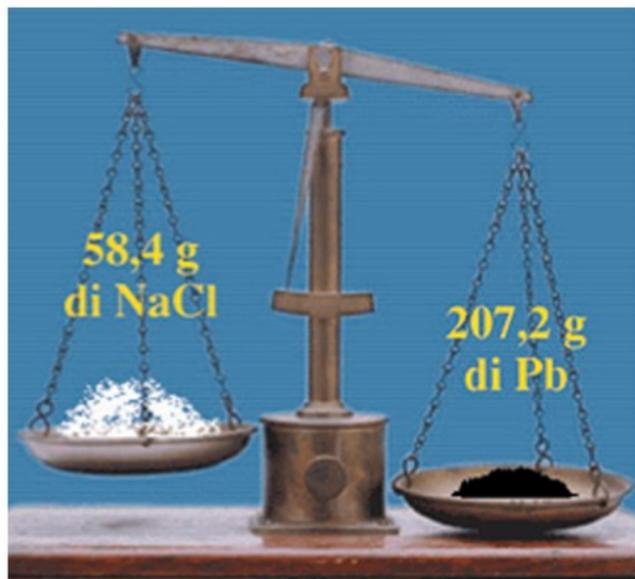
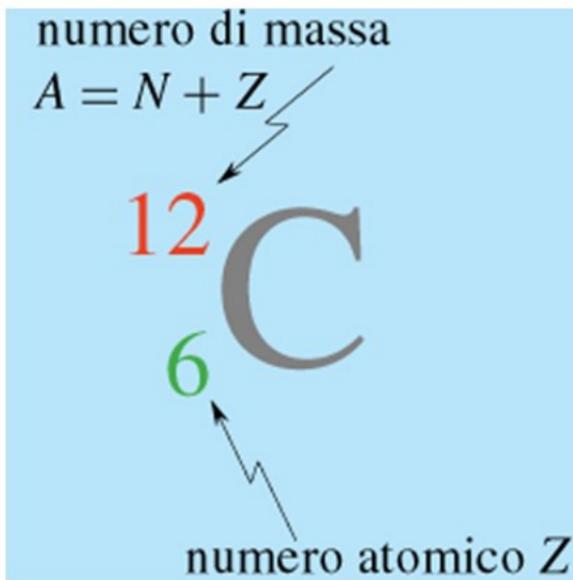


❖ **isotopic abundance**: $\frac{\# \text{ atoms of isotope present}}{\# \text{ atoms of element present}}$

isotope	natural abundance	mass (amu)
carbon-12	98.89 %	12.000000
carbon-13	1.11 %	13.003354

average mass: 12.01_{11} amu

Quantità di sostanza e concetto di mole



$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

Chimica

I. Bertini, C. Luchinat, F. Mani

Copyright © 2004 Casa Editrice Ambrosiana

La mole

Unità di misura della quantità di sostanza

Una mole di sostanza contiene sempre lo stesso numero di unità chimiche elementari. Questo è il Numero di Avogadro

$$N_a = 6.022169 \cdot 10^{23}$$

1 atomo di ^{12}C ha una massa pari a 12 **uma** (unità di massa atomica)

1 mole di ^{12}C contiene $6.022 \cdot 10^{23}$ atomi di carbonio-12.

La massa di questa quantità di sostanza è 12 **g**

Massa molare

1 mole di C contiene $6.022 \cdot 10^{23}$ atomi di carbonio.

La massa di questa quantità di sostanza è 12.011 g

1 mole di N_2 contiene $6.022 \cdot 10^{23}$ molecole di azoto.

La massa di questa quantità di sostanza è

$$14.007 \times 2 = 28.014 \text{ g}$$

1 mole di NaCl contiene $6.022 \cdot 10^{23}$ ioni sodio e $6.022 \cdot 10^{23}$ ioni cloruro.

La massa di questa quantità di sostanza è

$$22.990 + 35.453 = 58.443 \text{ g}$$

Densità

Rapporto tra la massa di sostanza ed il volume da essa occupata. E' usata per le sostanze pure ma anche per miscele.

Unità di misura: g dm^{-3} ; g L^{-1}

Concentrazione

Rapporto tra la quantità di sostanza per un determinato componente di una miscela e la quantità totale di miscela . E' usata anche per le sostanze pure allo stato gassoso in quanto non possiedono volume proprio

La quantità di sostanza di ciascun componente può essere espressa come:

massa, volume, moli

La quantità totale di miscela può essere espressa come:

massa, volume, moli

Concentrazione m/m o p/p

m/m_{tot} espressa in g/g

Esempio:

1.4 L di soluzione con densità $d = 1.011 \text{ kg/L}$ contengono 340.3 g di cloruro di sodio. Calcolare la concentrazione p/p (si legge peso/peso e coincide con quella m/m) del soluto.

1.4 L di soluzione hanno una massa pari a

$$1.4 \times 1.011 \times 1000 = 1415.4 \text{ g}$$

La concentrazione p/p è allora $340.3/1415.4 = 0.2404 \text{ (g/g)}$

E' più utile esprimere il rapporto come percentuale in peso (% p/p):

$$(340.3/1415.4) \times 100 = 24.04 \% \text{ p/p}$$

Concentrazione ppm e ppb

m/m_{tot} espressa in ppm (parti per milione) o ppb (parti per miliardo)

$$1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ g/g}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ g/g}$$

Esempio:

1.4 L di soluzione con densità $d = 1.011 \text{ kg/L}$ contengono 34.3 mg di cloruro di sodio. Calcolare la concentrazione p/p del soluto espressa in ppm.

1.4 L di soluzione è pari a $(1.4 \times 1.011 \times 1000 =)$ 1415.4 g

$$34.3 \text{ mg} = 3.43 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

La concentrazione p/p è $3.43 \cdot 10^{-2} / 1415.4 = 2.42 \cdot 10^{-5} \text{ (g/g)}$

$$2.42 \cdot 10^{-5} / 1 \cdot 10^{-6} = 24.2 \text{ ppm}$$

Corrispondono anche a 24.2 mg/kg

Concentrazione p/V

m/V_{tot} espressa in g/mL o kg/L

Esempio:

1.4 L di soluzione con densità $d = 1.011$ kg/L contengono 340.3 g di cloruro di sodio. Calcolare la concentrazione p/V (si legge peso/volume) del soluto.

1.4 L di soluzione equivalgono a 1400 mL

La concentrazione p/V è $340.3/1400 = 0.2431$ g/mL

E' più utile esprimere il rapporto come g/100mL (% p/V):
 $(340.3/1400) \times 100 = 24.31$ % p/V

Concentrazione molare n/V

n = moli di soluto; V = volume della soluzione

n/V_{tot} indicata anche come concentrazione molare C_M

è espressa in mol/L equivalente a M

Esempio:

1.4 L di soluzione con densità $d = 1.011$ kg/L contengono 340.3 g di cloruro di sodio ($M = 58.44$ g·mol⁻¹). Calcolare la concentrazione molare della soluzione.

$$n = 340.3 / 58.44 = 5.82 \text{ mol};$$

$$C_M = 5.82 / 1.4 = 4.16 \text{ M (oppure mol/L)}$$

Concentrazione molale n/m_{solv}

n = moli di soluto; m_{solv} = massa del solvente

La concentrazione molale è il rapporto n/m_{solv} : è espressa in mol/kg equivalente a “m”

Esempio:

1.4 L di soluzione con densità $d = 1.011$ kg/L contengono 340.3 g di cloruro di sodio ($M = 58.44$ g·mol⁻¹). Calcolare la concentrazione molale della soluzione.

$$n = 340.3 / 58.44 = 5.82 \text{ mol};$$

$$m_{\text{solv}} = 1.4 \times 1.011 = 1.4154 \text{ kg} = 1415.4 \text{ g}$$

di cui 340.3g sono di soluto e $(1415.4 - 340.3 =) 1075.1$ g sono di solvente.

$$C_m = 5.82 / 1.075 = 5.41 \text{ m (oppure mol/kg)}$$

Frazione molare χ

La frazione molare è il rapporto tra le moli di un singolo componente e le moli totali di una miscela. E' un numero adimensionale.

Esempio:

1.4 L di soluzione acquosa con densità $d = 1.011 \text{ kg/L}$ contengono 340.3 g di cloruro di sodio ($M = 58.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
Calcolare la frazione molare del soluto.

$$n = 340.3 / 58.44 = 5.82 \text{ mol};$$

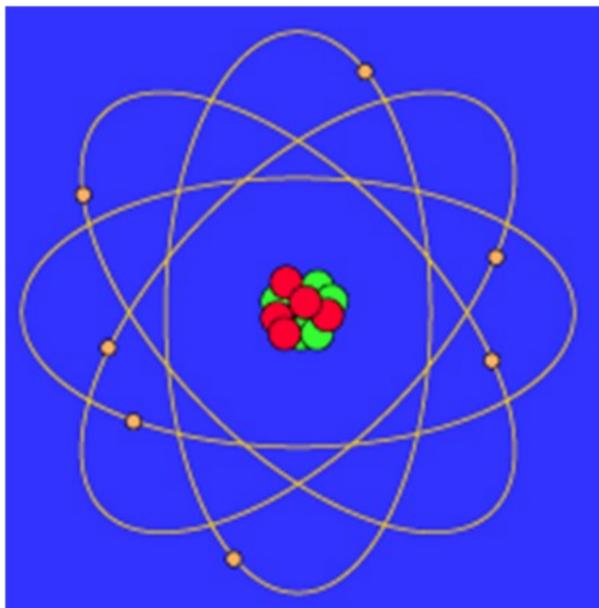
$$m_{\text{solv}} = 1.4 \times 1.011 = 1.4154 \text{ kg} = 1415.4 \text{ g}$$

di cui 340.3g sono di soluto e $(1415.4 - 340.3 =)$ 1075.1g sono di solvente.

$$1075.1 \text{ g di acqua contengono } (1075.1/18 =) 59.73 \text{ mol}$$

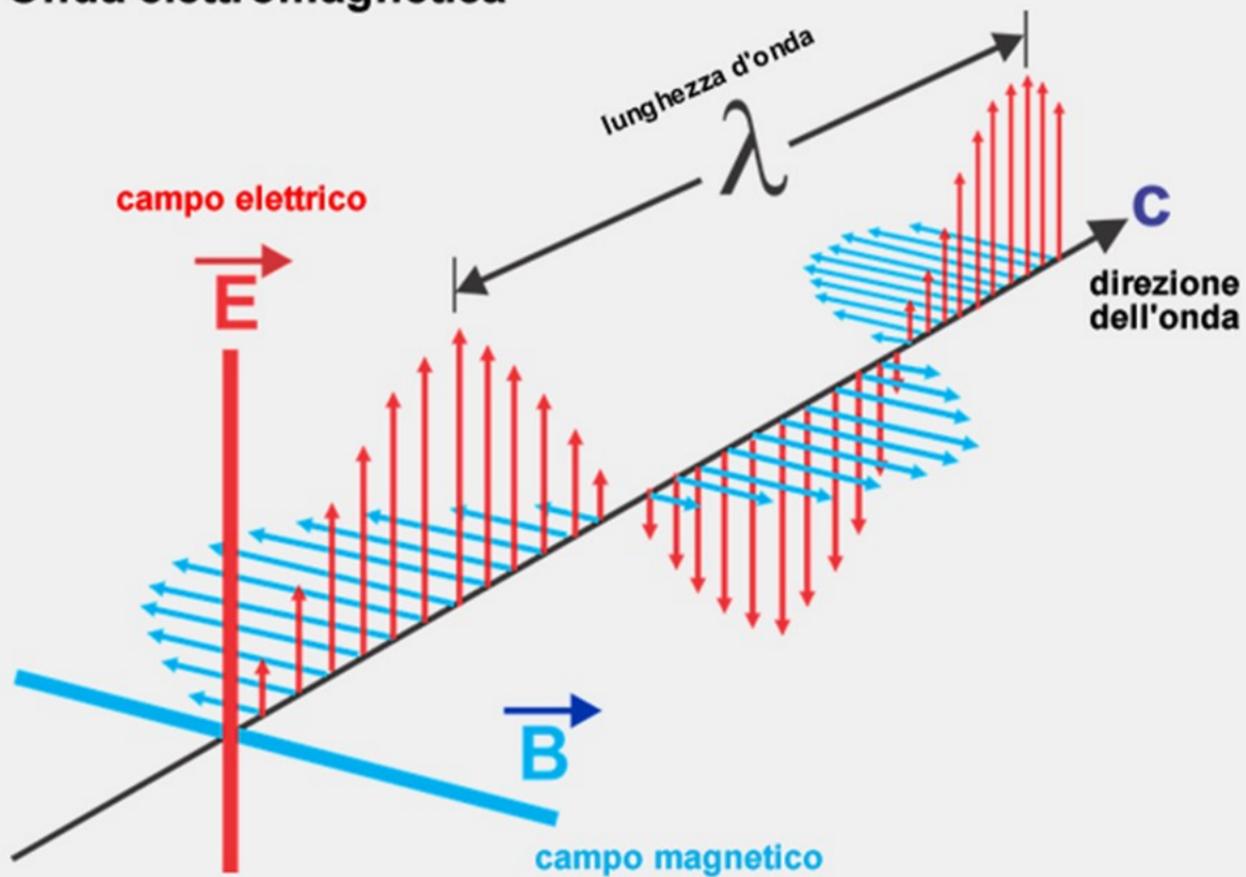
$$\chi = 5.82 / (5.82 + 59.73) = 0.0888 = 8.88 \cdot 10^{-2} (= 8.88\%)$$

L'elettrone



Duplicata natura: onda o corpuscolo?

Onda elettromagnetica

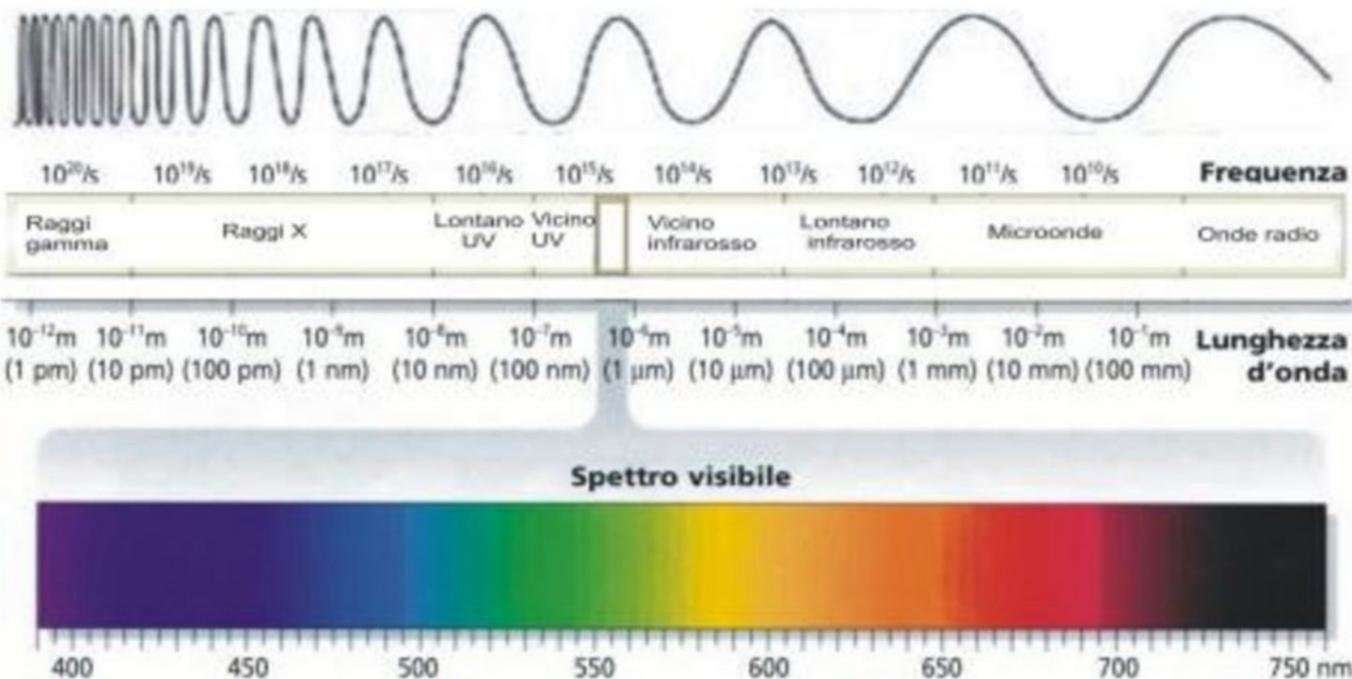




Scuola di Scienze e Tecnologie
L-32 / L-34 – Scienze geologiche, dell'ambiente e della natura

Corso di "Geografia fisica"

Modulo "Fisica dell'atmosfera e dell'Idrosfera" Prof. Carlo Bisci



02 - La radiazione elettromagnetica

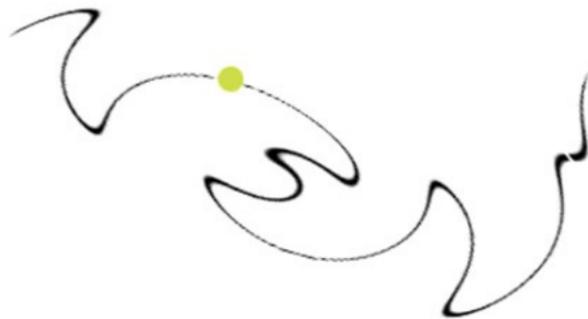
Il modello di Bohr

Possiede le seguenti caratteristiche:

- 1) esiste un nucleo (scoperta di Rutherford);**
- 2) gli elettroni si “muovono” nei pressi del nucleo trovandosi in “stati stazionari” energeticamente stabili, cioè NON irradiano energia;**
- 3) quando un elettrone si muove da uno stato stazionario ad un altro, la perdita o il guadagno di energia avviene scambiando SOLO quantità di energia molto specifiche, e NON una qualunque;**
- 4) ciascuna linea nello spettro di emissione o di assorbimento di un atomo si genera quando un elettrone si muove da uno stato stazionario ad un altro.**

Modello: classico o quantomeccanico ?

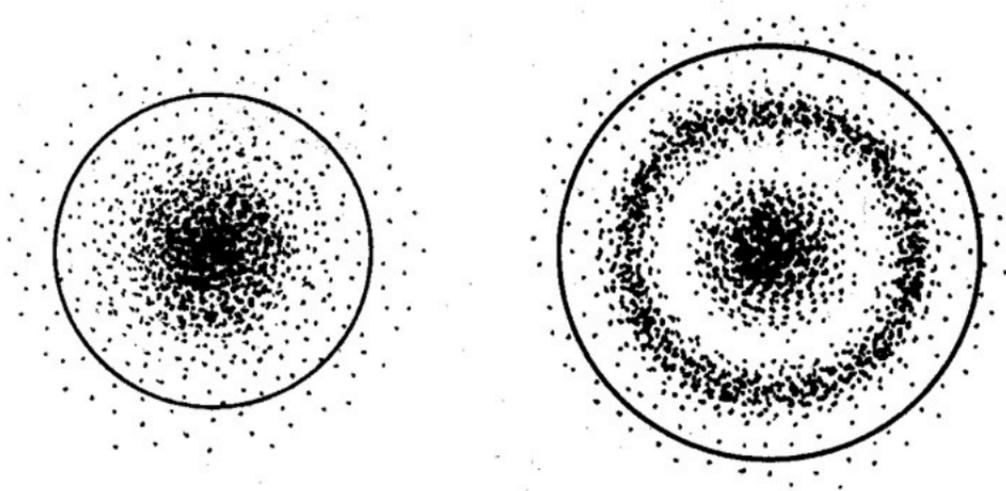
L'elettrone segue un cammino ben preciso: la posizione e la velocità dell'elettrone sono note in ogni istante



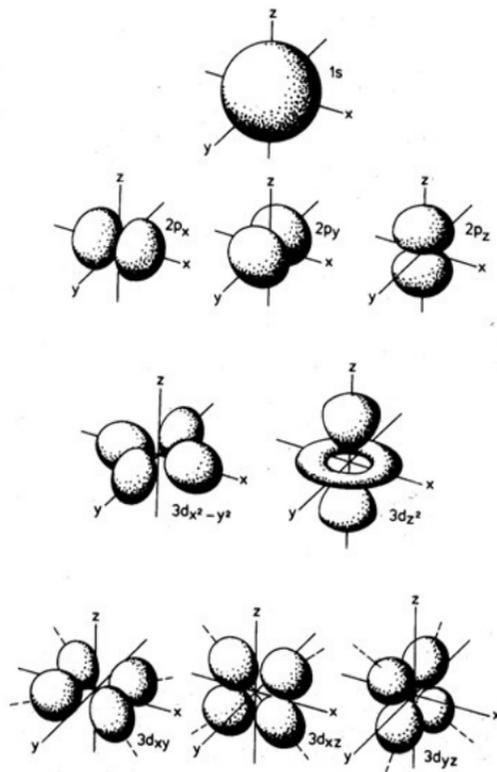
La posizione dell'elettrone è calcolabile come probabilità: è possibile misurare velocità e posizione solo con un certo grado di precisione



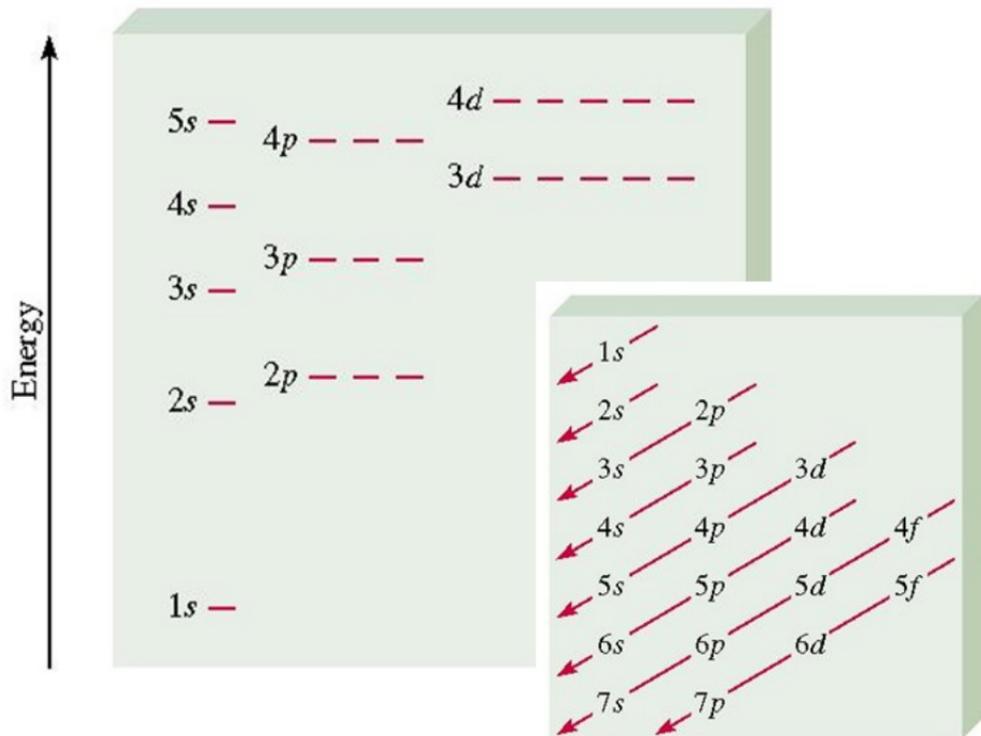
Orbitali 1s e 2s



Orbitali atomici (2)



Livelli energetici in altri atomi



Regole dell'Aufbau

Il termine **aufbau** significa, in tedesco, "costruzione" e rappresenta la **costruzione della configurazione elettronica degli atomi**.

Principio di minima energia

Principio di Pauli

Regola di Hund o della massima molteplicità

Principio della minima energia

ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a energia più bassa

Principio di Pauli

in un atomo non possono esistere 2 elettroni con i 4 numeri quantici eguali

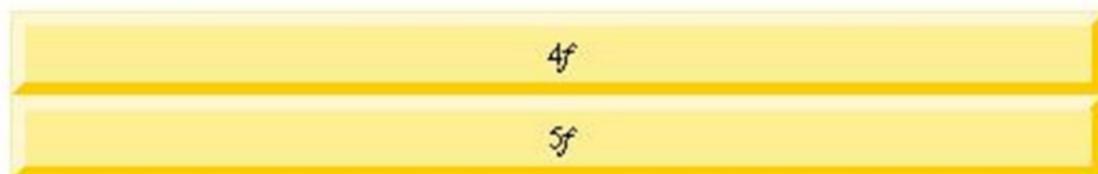
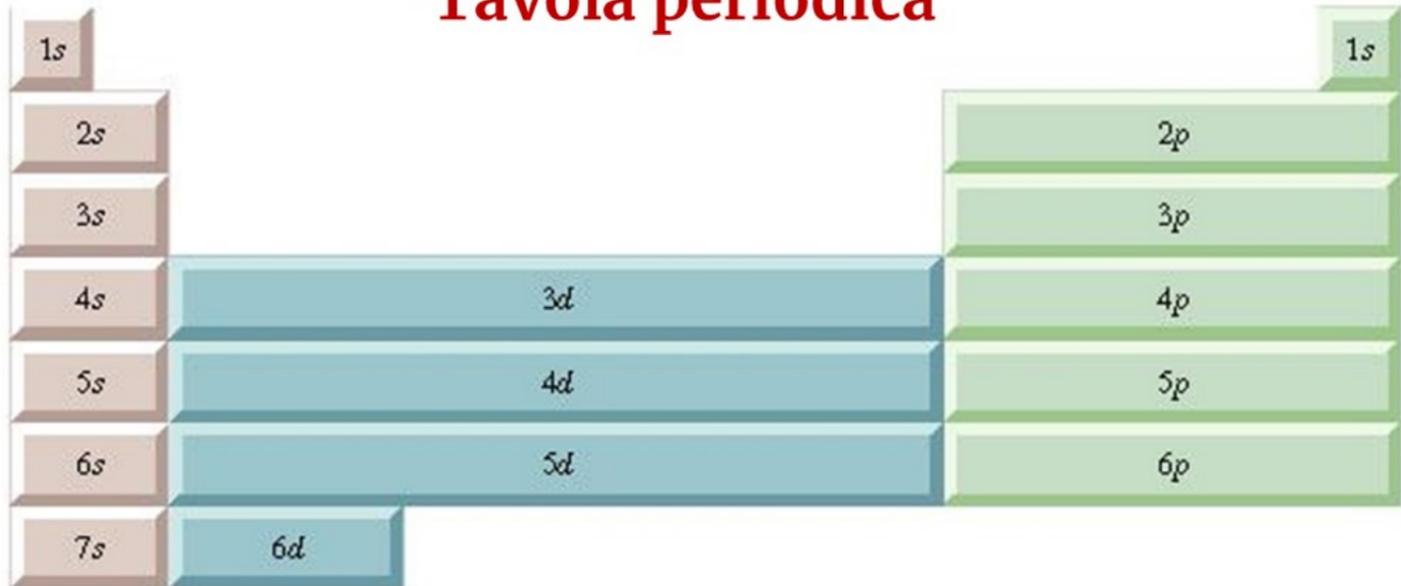
perciò, nello stesso orbitale, possono esserci 2 soli elettroni purché con m_s , momento di spin, diverso

gli spin dei due elettroni devono essere perciò antiparalleli (\downarrow) dato che, essendo nello stesso orbitale, gli elettroni hanno gli altri 3 numeri quantici n , l , m , eguali

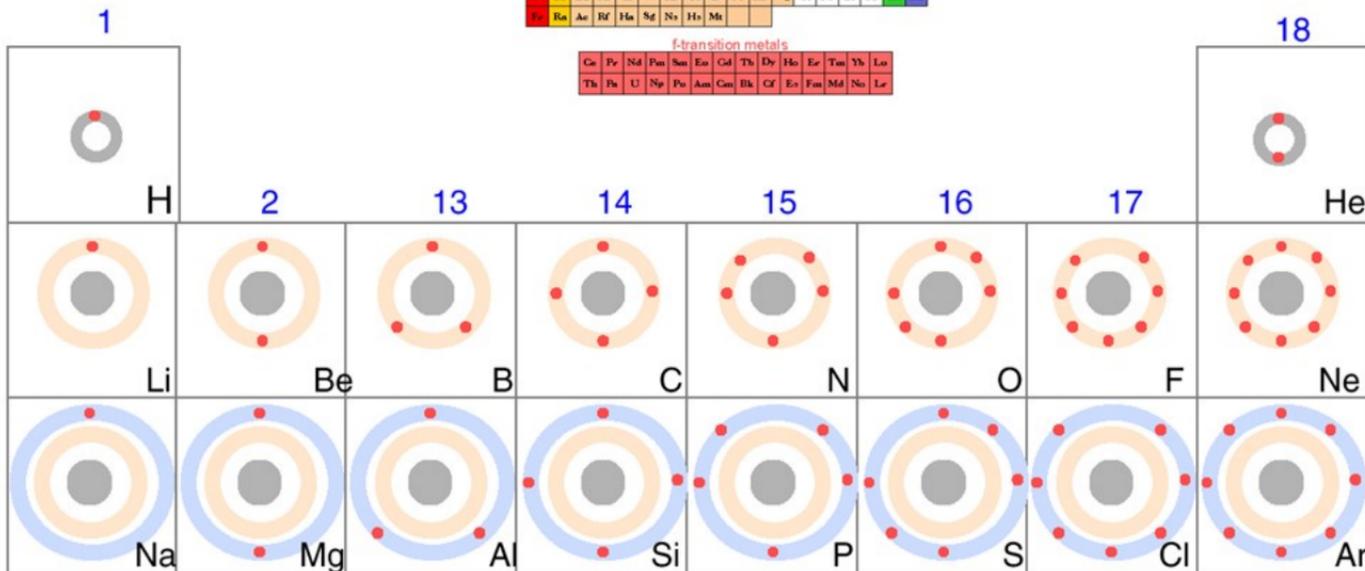
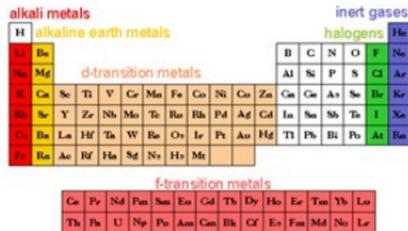
Regola di Hund

se due o più elettroni occupano orbitali degeneri (cioè a eguale energia), gli elettroni occupano il maggior numero possibile di questi orbitali, e a **spin paralleli**

Tavola periodica

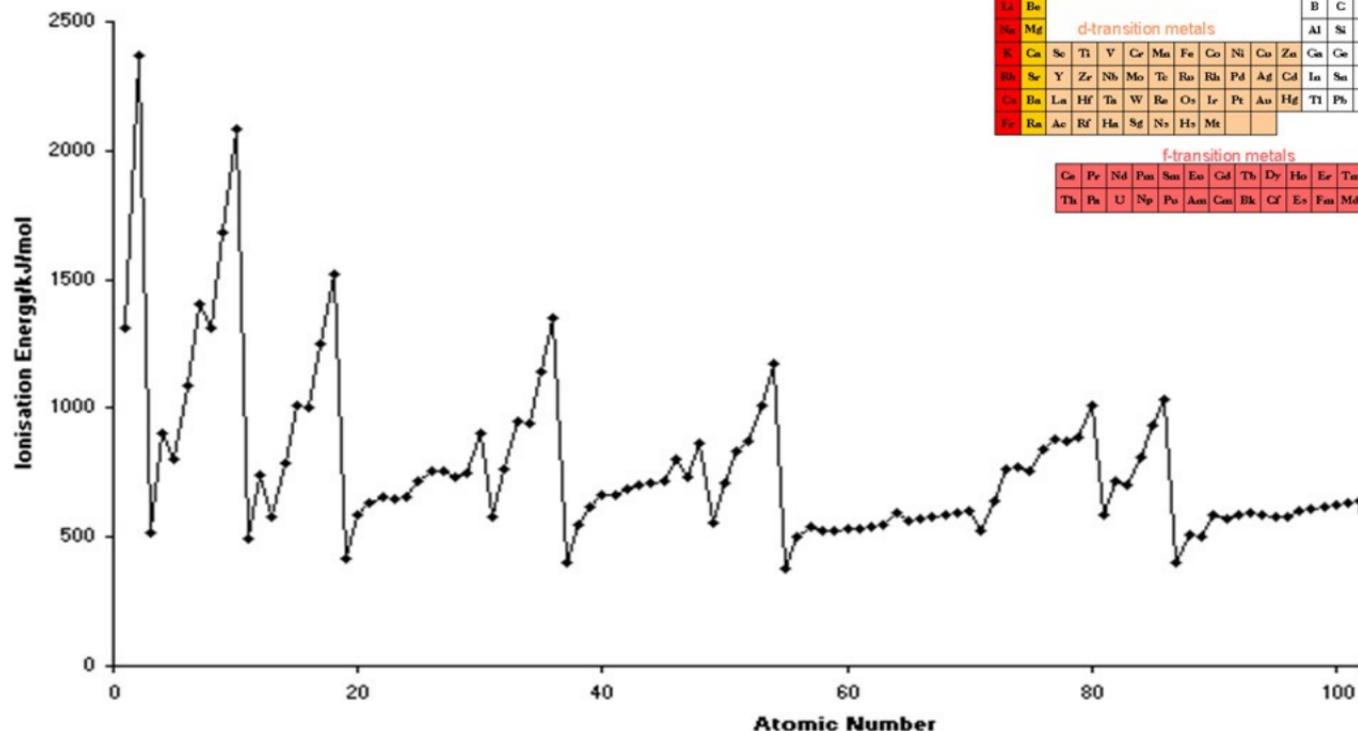


Elettroni di Valenza



Energia di 1^a ionizzazione

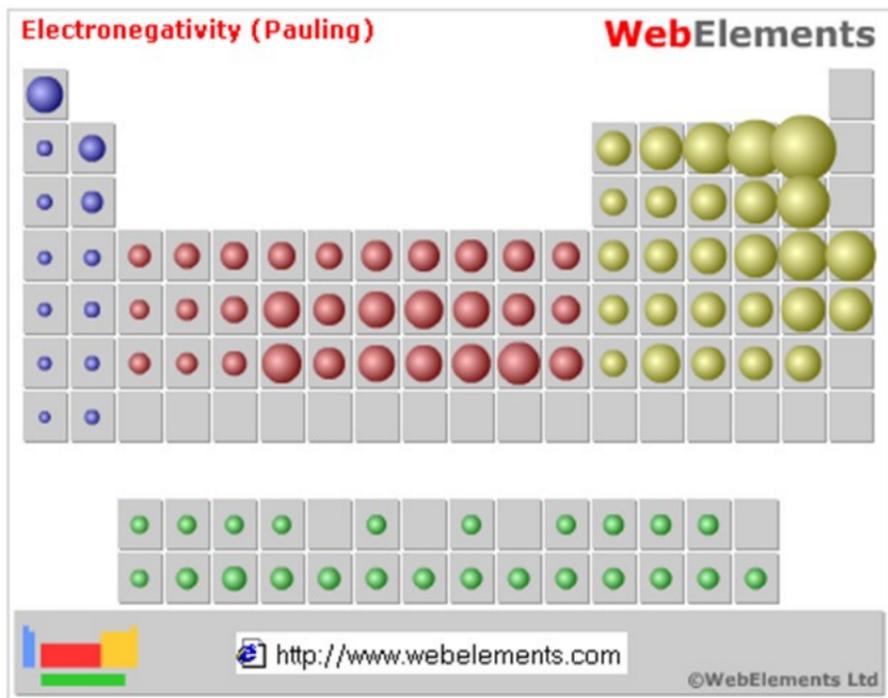
Ionisation Energy



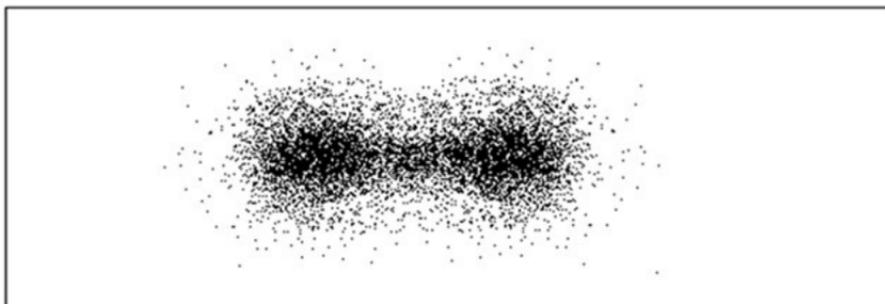
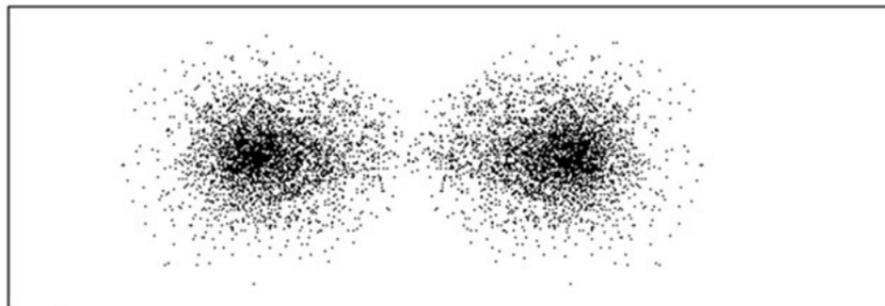
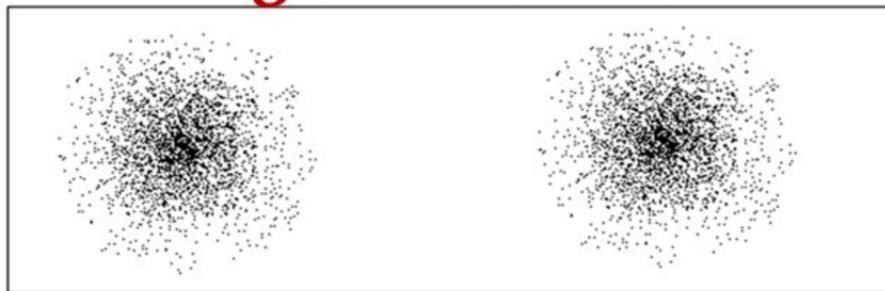
alkali metals										inert gases													
H	alkaline earth metals										halogens						He						
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	d-transition metals										Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt															
										f-transition metals													
										Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
										Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Elettronegatività

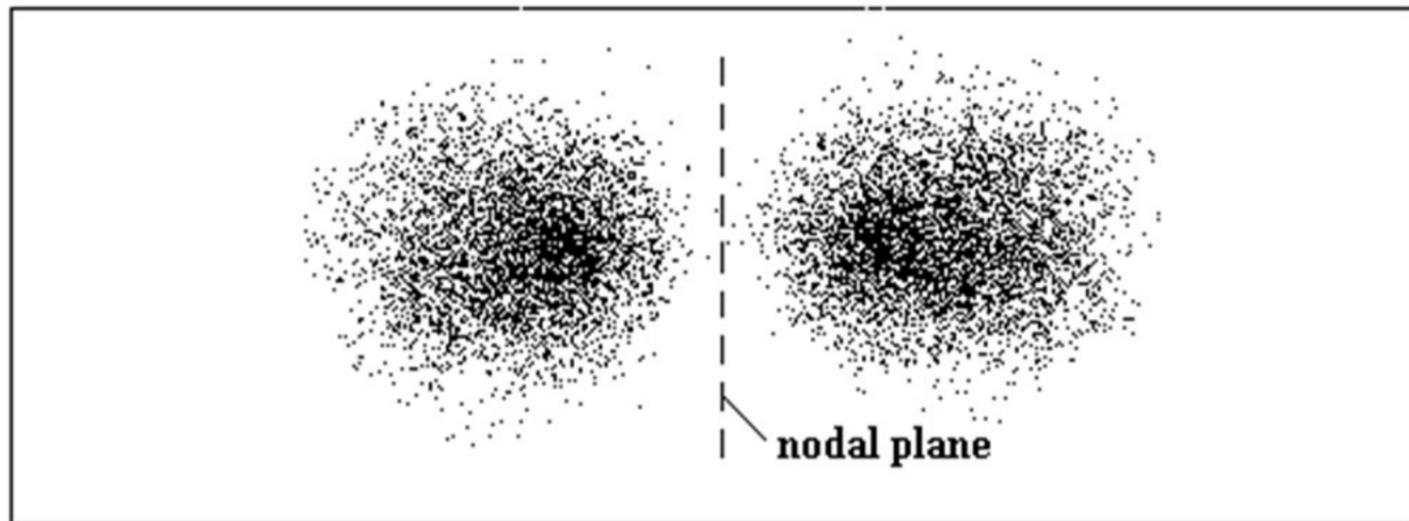
$$\chi = k (I + A)$$



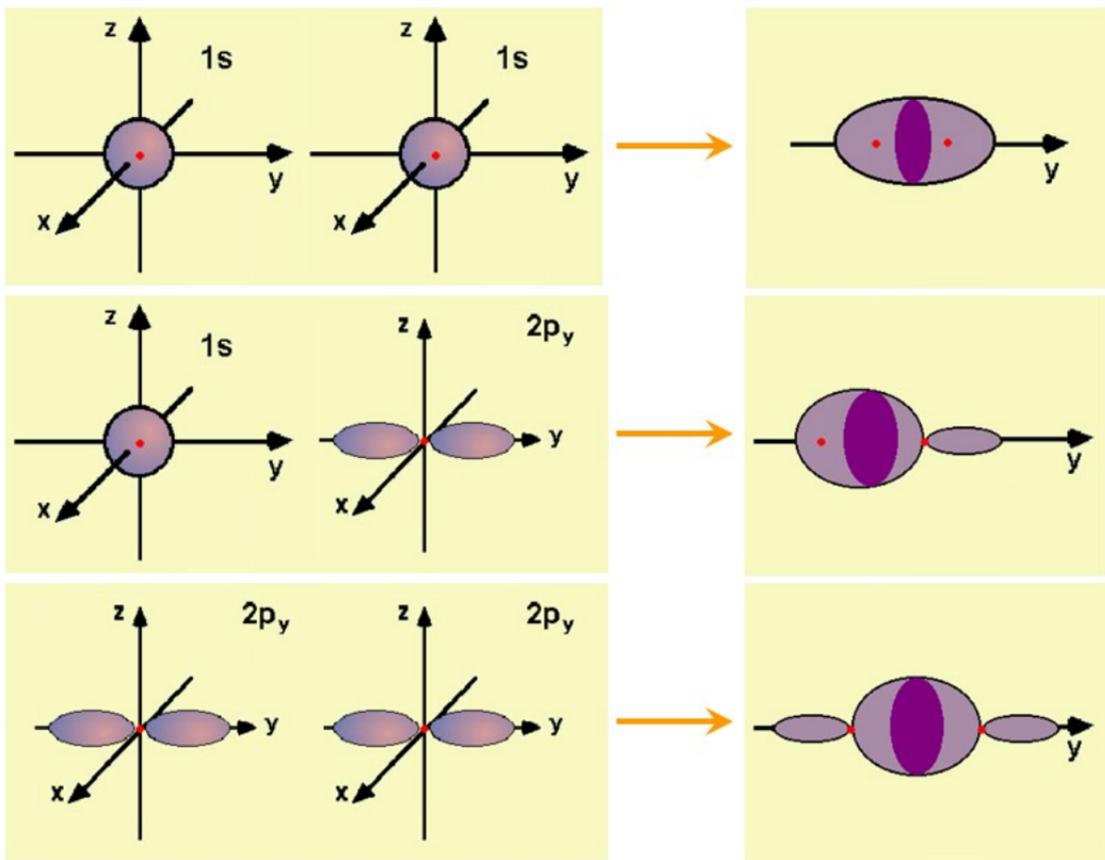
Legame covalente



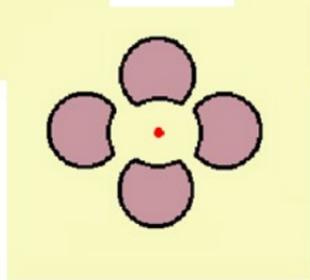
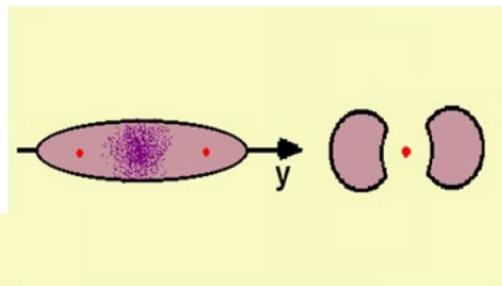
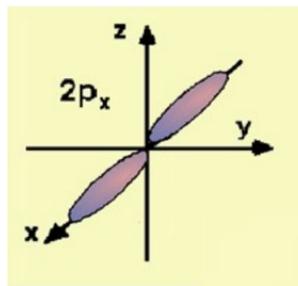
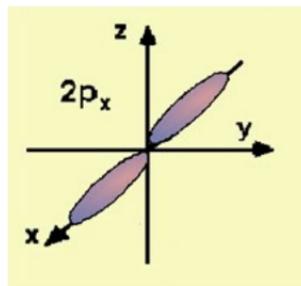
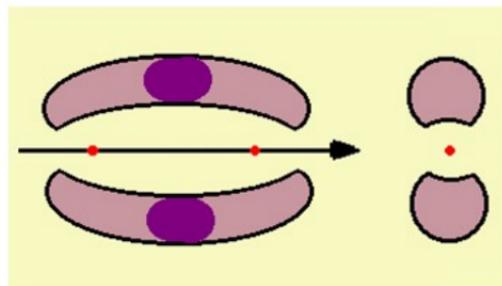
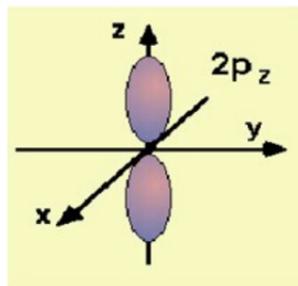
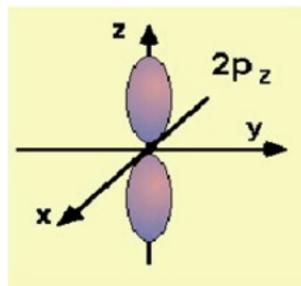
Orbitale di antilegame



Legame sigma



Legame pi-greco



Formula di Lewis di O₂

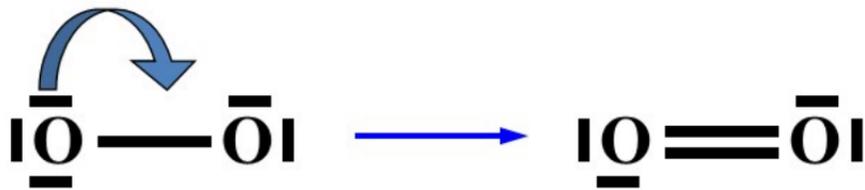
Contare il numero totale di elettroni di valenza

$$\text{O}_2 \quad 6 * 2 = 12 \quad \text{pari a 6 coppie}$$

Legare i due atomi con un legame singolo

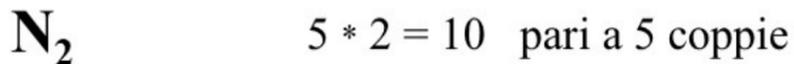
Posizionare le coppie restanti (5) distribuendole fra i due atomi

Verificare che entrambi gli atomi abbiano raggiunto l'*ottetto*;
in caso contrario spostare una o più coppie di non legame mettendole in condivisione



Formula di Lewis di N₂

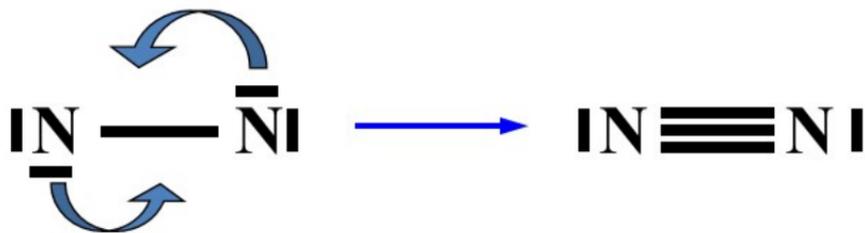
Contare il numero totale di elettroni di valenza



Legare i due atomi con un legame singolo

Posizionare le coppie restanti (4) distribuendole fra i due atomi

Verificare che entrambi gli atomi abbiano raggiunto l'*ottetto*;
in caso contrario spostare una o più coppie di non legame mettendole in condivisione



C_2 non esiste

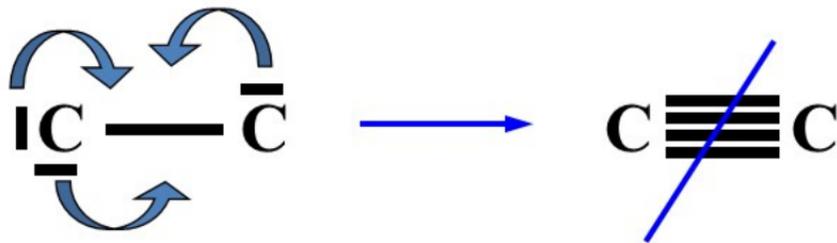
Contare il numero totale di elettroni di valenza

$$C_2 \quad 4 * 2 = 8 \text{ pari a 4 coppie}$$

Legare i due atomi con un legame singolo

Posizionare le coppie restanti (3) distribuendole fra i due atomi

Verificare che entrambi gli atomi abbiano raggiunto l'*ottetto*;
in caso contrario spostare una o più coppie di non legame mettendole in condivisione



Formule di Lewis secondo le regole VSEPR



Numero totale di elettroni di valenza:

$$\text{n.e.} = 6 + (2 * 6) = 18 \quad (9 \text{ coppie})$$

L'atomo centrale è quello meno elettronegativo

A questo vanno legati gli atomi periferici



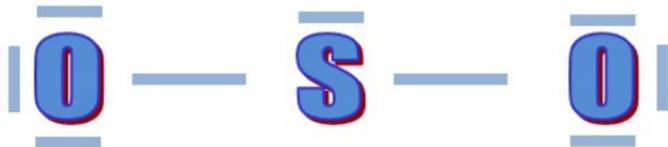
Coppie elettroniche finora impiegate: 2

Si distribuiscono le coppie di non legame fino a far raggiungere l'ottetto agli atomi periferici



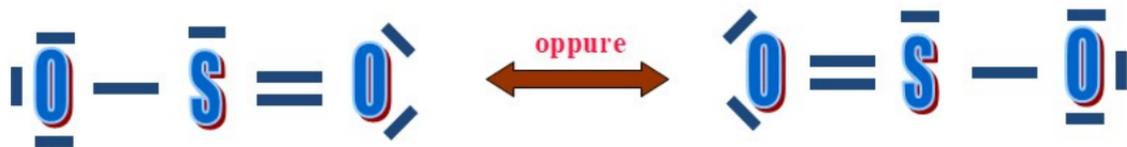
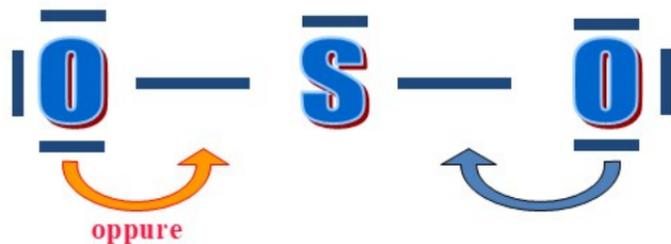
Coppie elettroniche finora impiegate: 8

Si posizionano le coppie restanti sull'atomo centrale



Coppie elettroniche finora impiegate: 9

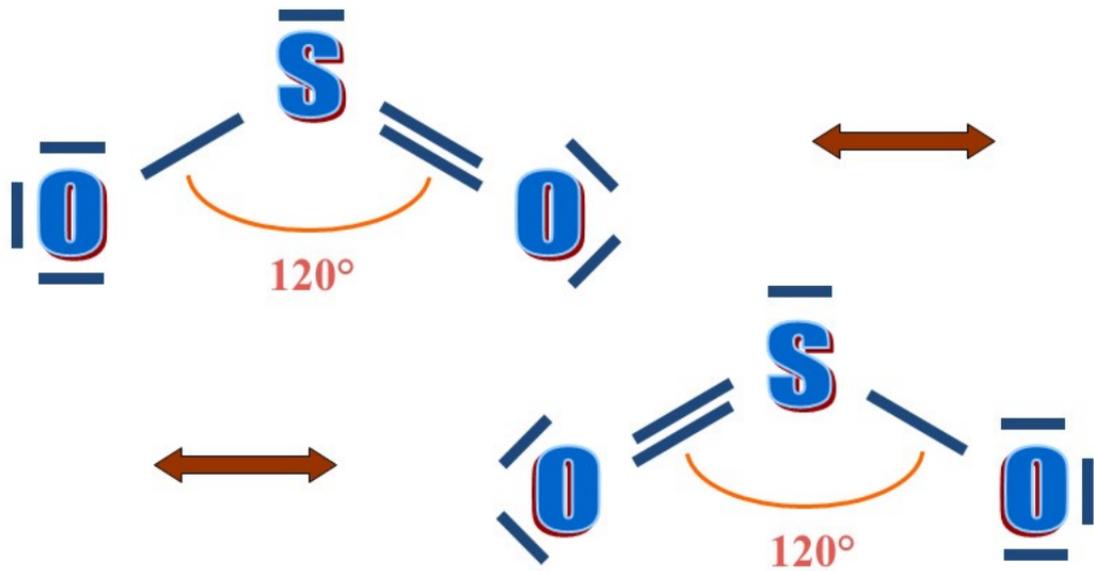
Condividere una o più coppie di non legame degli atomi periferici per permettere il raggiungimento dell'ottetto anche all'atomo centrale



N.B. l'esistenza di più d'una struttura valida introduce il concetto di ibrido di risonanza che verrà ripreso in seguito

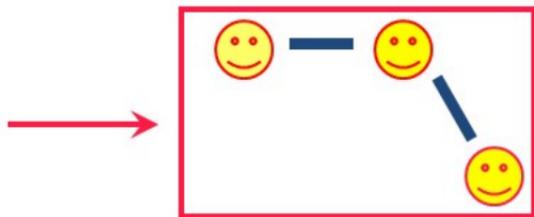
Stabilire la geometria delle coppie elettroniche attorno all'atomo centrale considerando solo le coppie di non legame e quelle di legame sigma. Utilizzare la seguente tabella:

Numero coppie elettroniche	Angoli di legame	Geometria delle coppie elettroniche
2	2 * 180	Lineare
3	3 * 120	Trigonale planare
4	6 * 109.5	Tetraedrica
5	3 * 120 + 6 * 90	Bipiramidale a base trigonale
6	12 * 90	Ottaedrica



In realtà, l'angolo di legame è $<120^\circ$ poiché la coppia di non legame esercita una repulsione maggiore sulle coppie di legame !

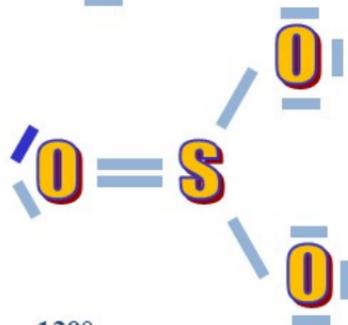
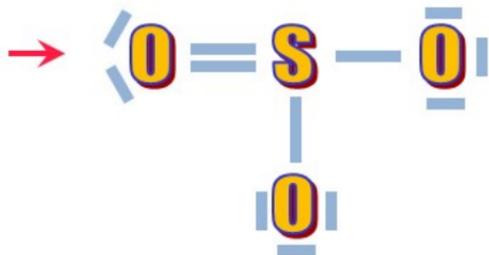
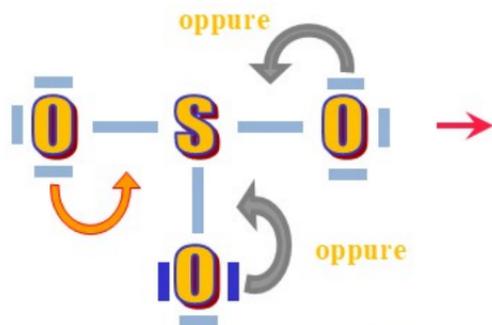
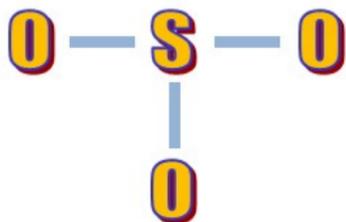
La geometria delle coppie elettroniche è trigonale planare ma la geometria molecolare (basata sulla posizione reciproca dei nuclei atomici) è piegata !





Numero totale di elettroni di valenza:

$$\text{n.e.} = 6 + (3 * 6) = 24 \quad (12 \text{ coppie})$$



(X 3)

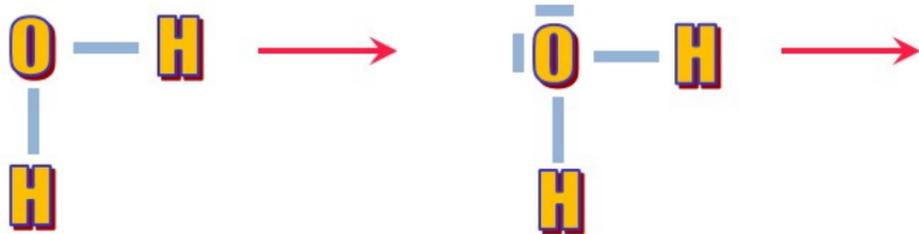
Angoli perfettamente a 120°

Geometria delle coppie elettroniche
e molecolare: trigonale planare



Numero totale di elettroni di valenza:

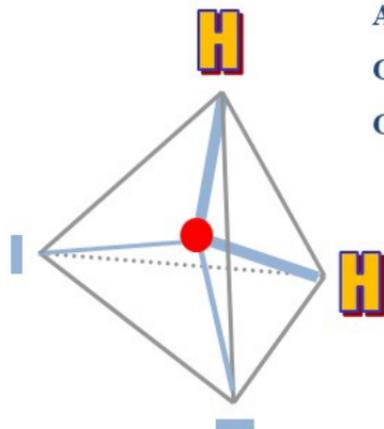
$$\text{n.e.} = 6 + (2 * 1) = 8 \quad (4 \text{ coppie})$$



Angolo minore di 109.5°

Geometria delle coppie elettroniche: tetraedrica

Geometria molecolare: piegata



Acidi e Basi

Acido è una parola che deriva dal latino "acetum" (aceto). Col tempo la parola si è estesa a tutte le sostanze che hanno un analogo sapore "acidulo".

Basi o alcali (dall'arabo *al kali* = la cenere delle piante) sono le sostanze in grado di neutralizzare gli acidi.

Qual è la definizione di acido e di base dal punto di vista della chimica?



Antoine Lavoisier
1743-1794

Lavoisier pensava che un acido fosse caratterizzato da molecole contenenti ossigeno (*oxys genes* = generatore d'acido).

Tuttavia nel 1810 Humphry Davy dimostrò che l'acido cloridrico (detto allora *muriatico*) era formato solo da cloro e idrogeno. Da allora fu accettata l'idea che gli acidi fossero caratterizzati dalla presenza d'idrogeno nella molecola.



Humphry Davy
1778-1829

Definizione di Arrhenius (1887)



Svante August Arrhenius
Wijk (Svezia), 1859 - Stoccolma, 1927
Premio Nobel per la Chimica 1903

*acidi e basi sono composti
che in acqua danno luogo a
dissociazione elettrolitica:*



Neutralizzazione acido-base:



Insufficienza della definizione di Arrhenius:

Molte basi, come per esempio l'ammoniaca, NH_3 , non possono formare $\text{OH}^-(\text{aq})$ per dissociazione elettrolitica. La reazione acido-base deve essere quindi di tipo diverso.



Johannes Nicolaus Brønsted
1879-1947

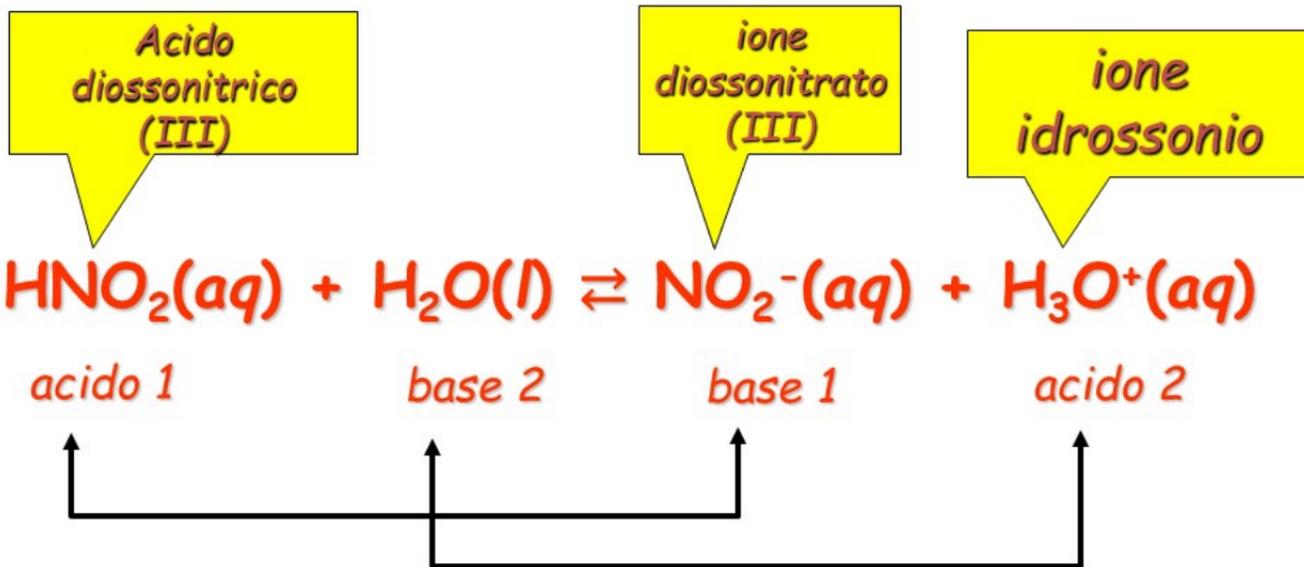


Thomas Martin Lowry
1874-1936

Definizione di Brønsted e Lowry (1923) (per acidi e basi in soluzione acquosa)

Acido = donatore di protoni, H^+
Base = accettore di protoni, H^+

"coppie acido-base coniugati"



ammoniaca

ione
ammonio

ione
ossidrile

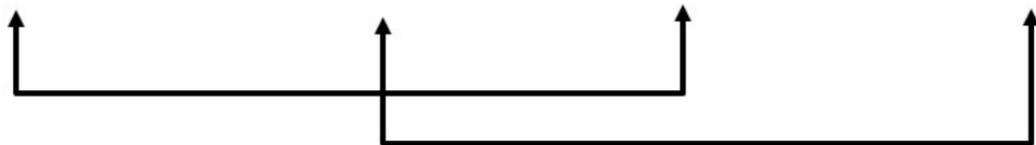


base 1

acido 2

acido 1

base 2



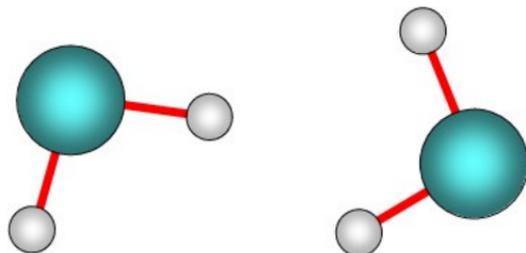


$$K_a = \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}_2]}$$

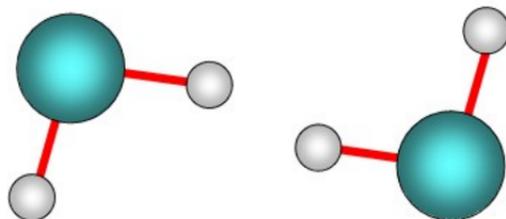


$$K_b = \frac{[\text{N}_2\text{H}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_2]}$$

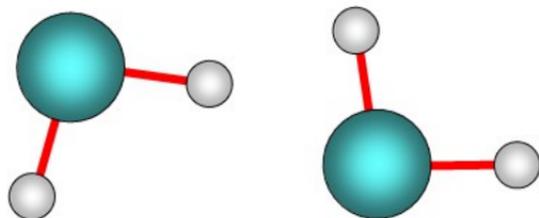
Autoprotonazione dell'acqua



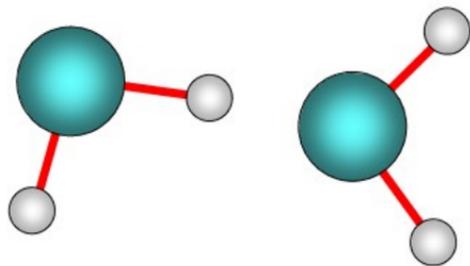
Autoprotonazione dell'acqua



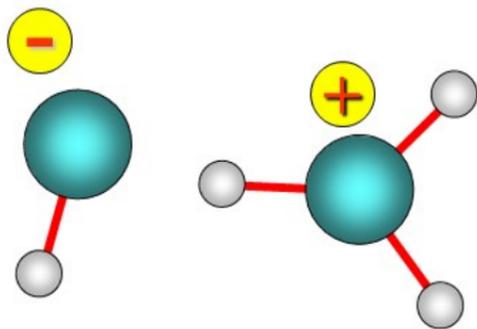
Autoprotonazione dell'acqua



Autoprotonazione dell'acqua



Autoprotonazione dell'acqua



Autoprotoneazione dell'acqua



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

A 25°C si ha $K_w = 10^{-14}$

Soluzione neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Soluzione acida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Soluzione basica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

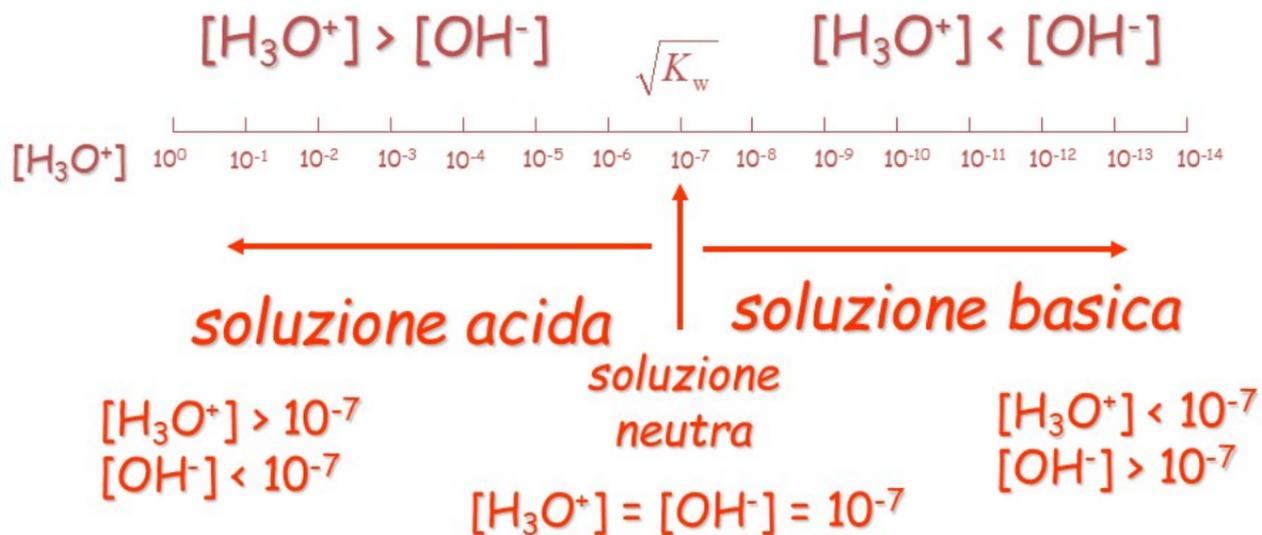
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Soluzione neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$

Soluzione acida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_w}$; $[\text{OH}^-] < \sqrt{K_w}$

Soluzione basica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_w}$; $[\text{OH}^-] > \sqrt{K_w}$

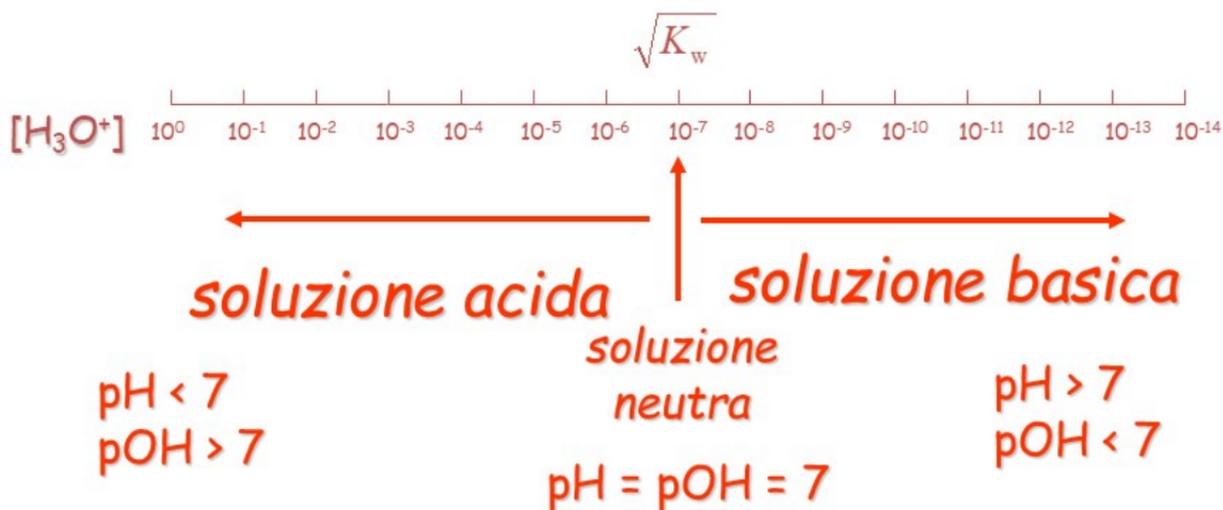
a 25°C



a 25°C

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

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



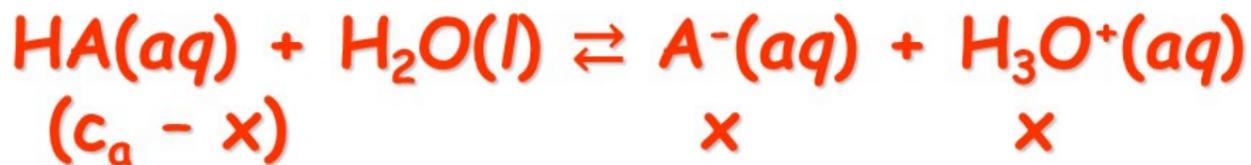


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$



$$K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}$$

Acido debole ($K_a < 1$) in concentrazione c_a



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

$$K_a = \frac{x^2}{(c_a - x)}$$

Base debole ($K_b < 1$) in concentrazione c_b



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \qquad K_b = \frac{x^2}{(c_b - x)}$$

IDROLISI DEI SALI

(reazioni acido-base degli ioni formati per dissociazione elettrolitica)



in acqua non dà
reazioni acido-base

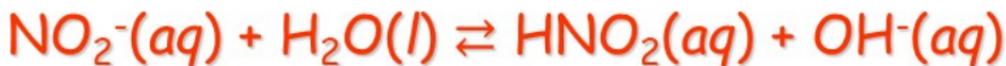
Cl⁻ è la base coniugata di HCl, ma quest'ultimo è un acido così forte che Cl⁻ è una base con forza praticamente nulla




NO₂⁻ è la base coniugata di HNO₂, e quest'ultimo è un acido debole quindi...



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

IDROLISI BASICA



*NH₄⁺ è l'acido coniugato di NH₃,
e quest'ultimo è una base debole
quindi...*



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

IDROLISI ACIDA

In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

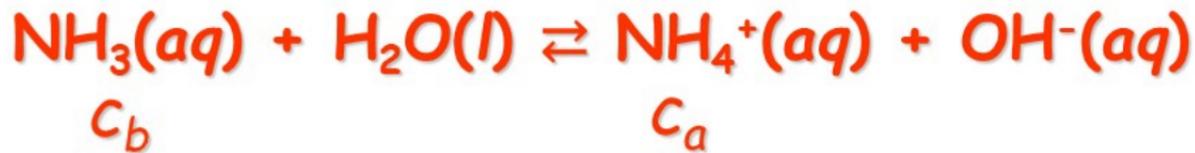
Per esempio, per la coppia $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{NH}_4^+]}\text{[OH}^-]\cancel{[\text{NH}_3]}\text{[H}_3\text{O}^+}}{\cancel{[\text{NH}_3]}\cancel{[\text{NH}_4^+]}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Un soluzione con un acido debole e la sua base coniugata, con c_a e c_b in quantità paragonabili, è un tampone.

Per esempio:



L'aggiunta di una piccola quantità di acido sposta la reazione a destra

L'aggiunta di una piccola quantità di base sposta la reazione a sinistra

Il pH non cambia molto in ambedue i casi

Riepilogo:

Tampone formato da un acido debole e la sua base coniugata:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_a \frac{c_a}{c_b}$$

Tampone formato da una base debole e il suo acido coniugato:

$$[\text{OH}^-] \cong K_b \frac{c_b}{c_a}$$

Se vogliamo un tampone con $\text{pH}=4,9$ possiamo selezionare un acido debole con pK_a più vicino possibile a tale valore:

TABLE 17.3 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

	Ionization Equilibrium	Ionization Constant K	pK
Acid		$K_a =$	$\text{pK}_a =$
Iodic acid	$\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{IO}_3^-$	1.6×10^{-1}	0.80
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}	1.96
Chloroacetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-$	1.4×10^{-3}	2.85
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	6.6×10^{-4}	3.18
Formic acid	$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Benzoic acid	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Hydrazoic acid	$\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	2.9×10^{-8}	7.54
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	6.2×10^{-10}	9.21
Phenol	$\text{HOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$	1.8×10^{-12}	11.74



Il valore di 4,9 si ottiene poi cambiando il rapporto tra $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ e $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$

INDICATORI DI pH



giallo

rosso

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

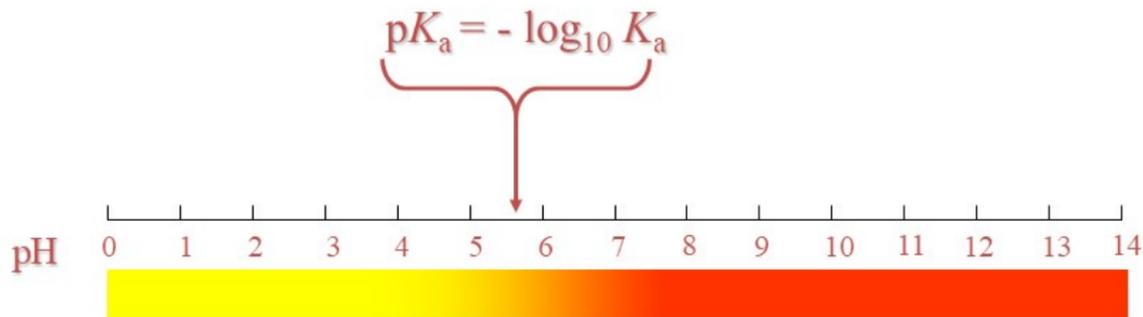
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{\text{giallo}}{\text{rosso}}$$

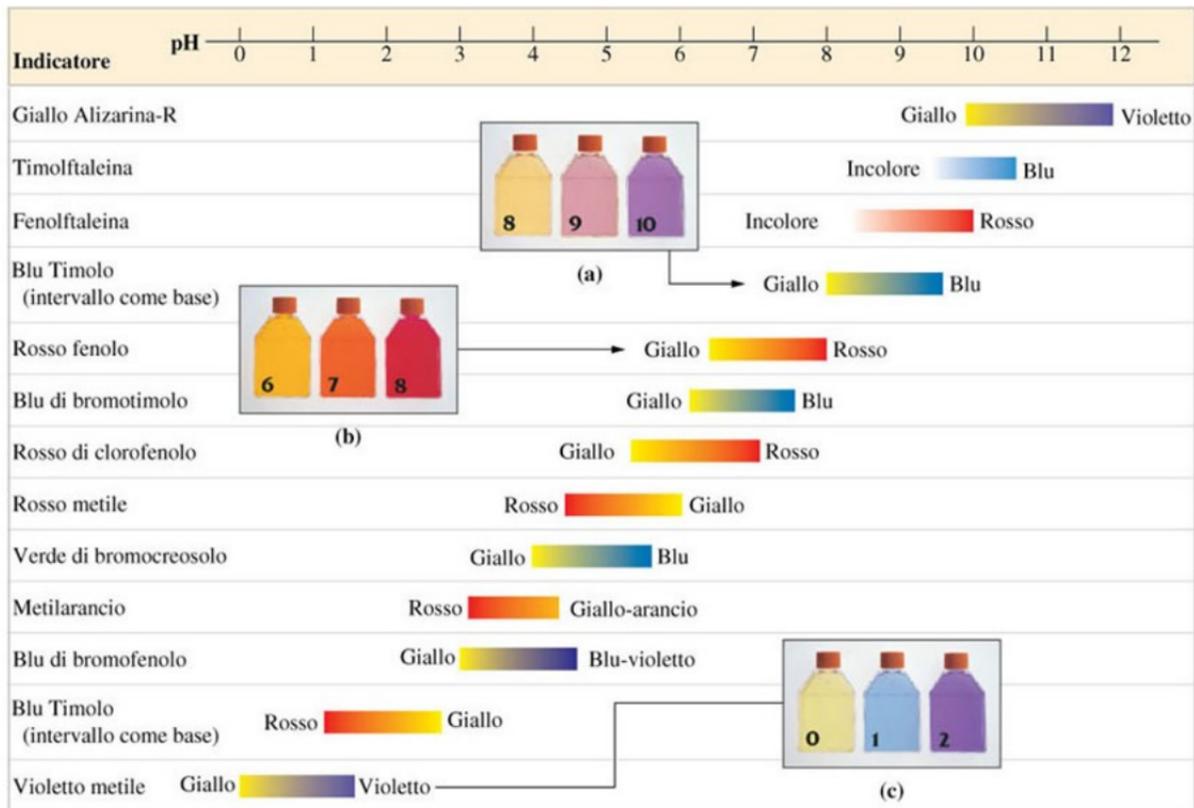
Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$ la soluzione appare gialla

Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$ la soluzione appare rossa

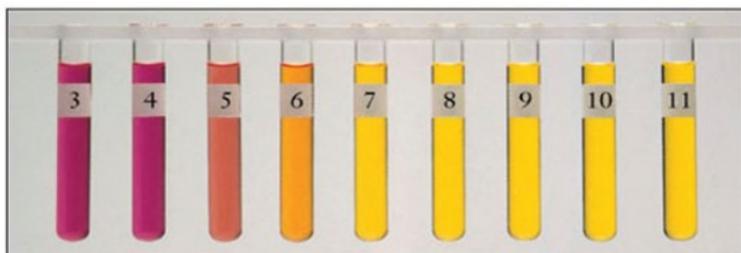
Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a$ la soluzione appare arancione



Principali indicatori acido-base

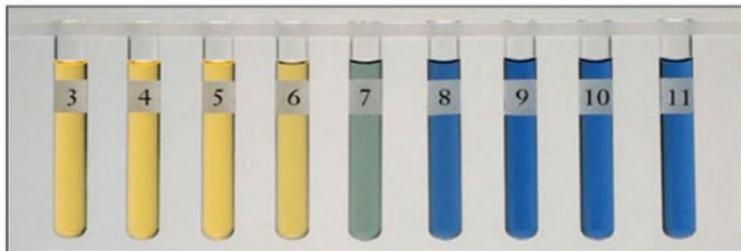


Variazioni di colore per alcuni indicatori:



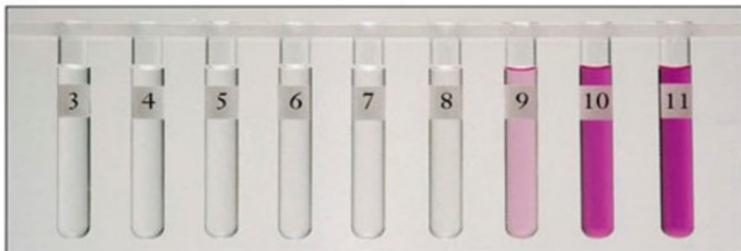
(a)

Metilarancio



(b)

Blu di bromotimolo

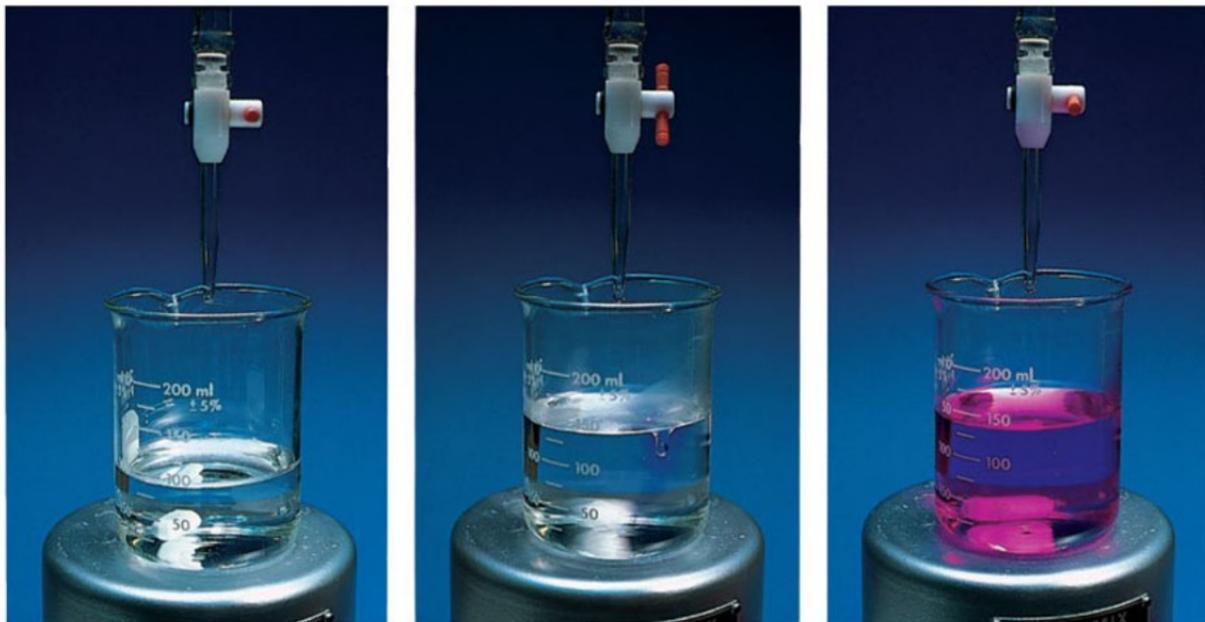


(c)

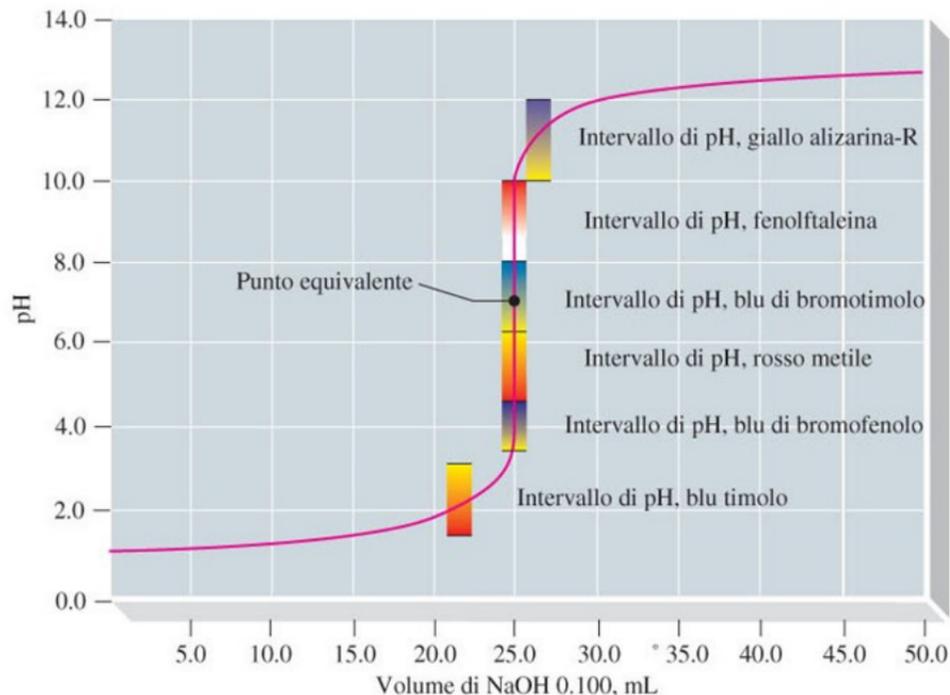
Fenolftaleina

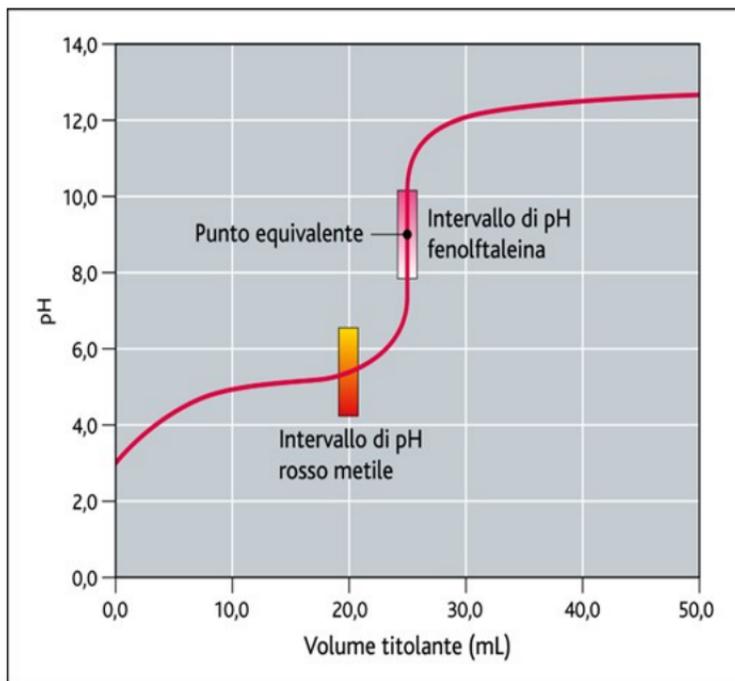
Titolazione acido base con fenolftaleina

Nella soluzione acida la fenolftaleina è incolore e tale rimane finchè la base aggiunta è in difetto. Quando il pH arriva a 9 il colore inizia a virare a rosa e ci si ferma

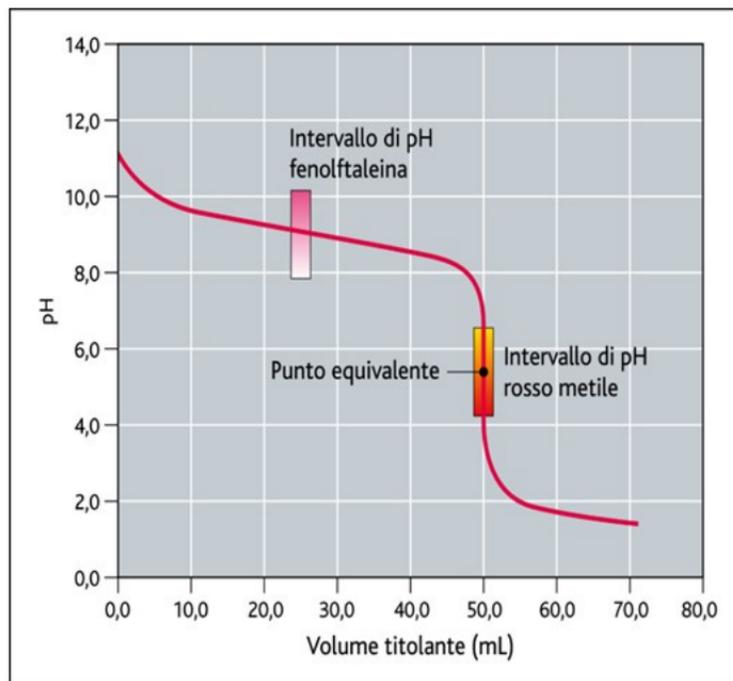


Una **curva di titolazione acido-base** è un grafico in cui si riporta il pH di una soluzione di acido (o base) in funzione del volume di base (acido) aggiunta. Nella figura sotto è riportata la curva di titolazione di 25ml di HCl 0.1M con NaOH 0.1M





Titolazione
acido debole con base forte



Titolazione
acido forte con base debole

EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ

alcuni elettroliti forti (si dissociano completamente in ioni) sono molto solubili:



alcuni elettroliti forti sono poco solubili:





$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{a } 25^\circ\text{C } K_{ps} = 8,7 \times 10^{-9}$$

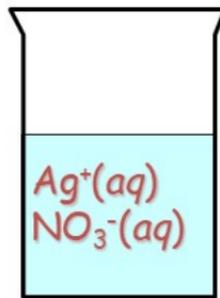
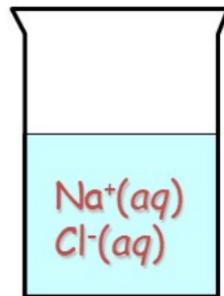


$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{a } 25^\circ\text{C } K_{ps} = 6,2 \times 10^{-12}$$

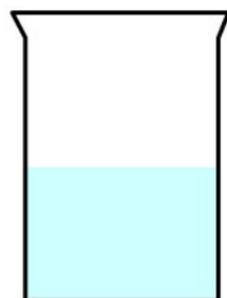
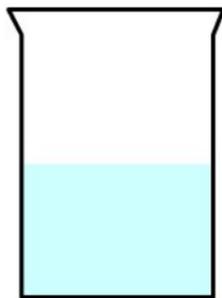
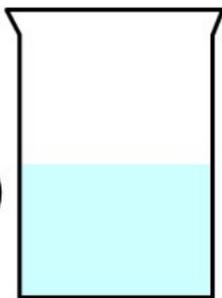


$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad \text{a } 25^\circ\text{C } K_{ps} = 1,1 \times 10^{-36}$$

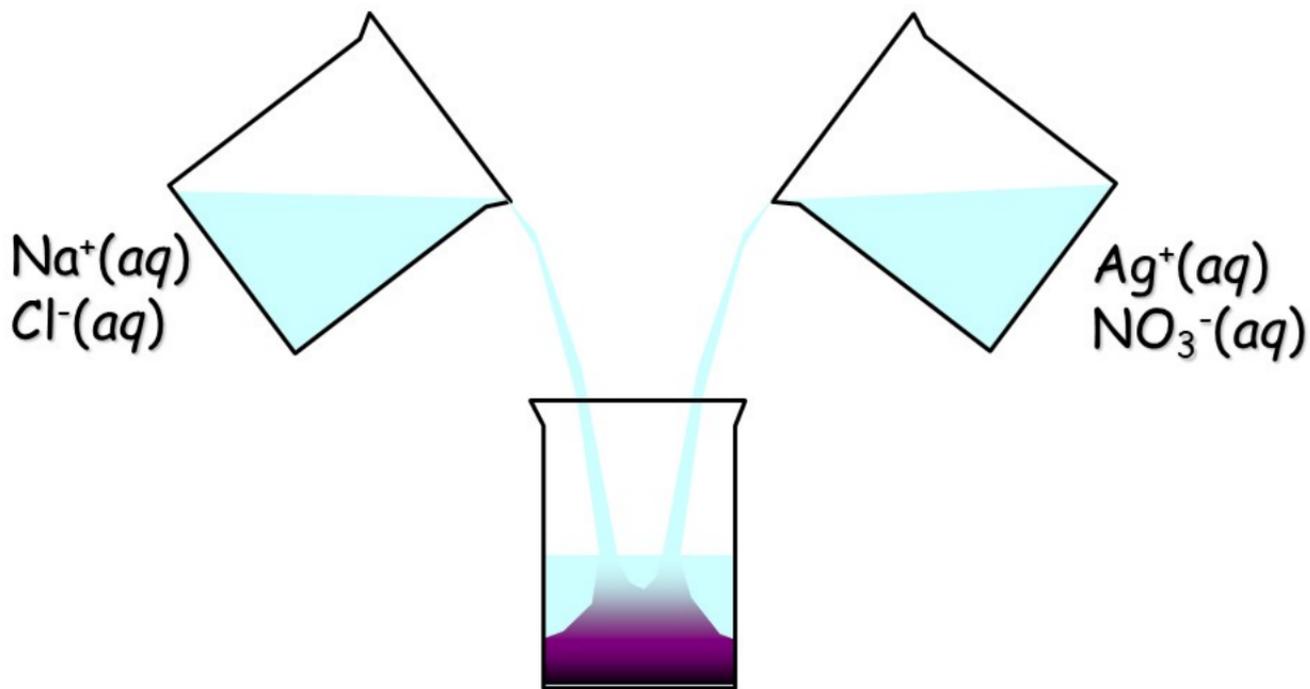
Formazione di precipitati



$\text{Na}^+(\text{aq})$
 $\text{Cl}^-(\text{aq})$

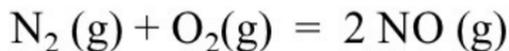
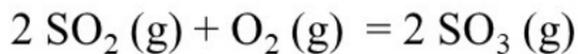


$\text{Ag}^+(\text{aq})$
 $\text{NO}_3^-(\text{aq})$



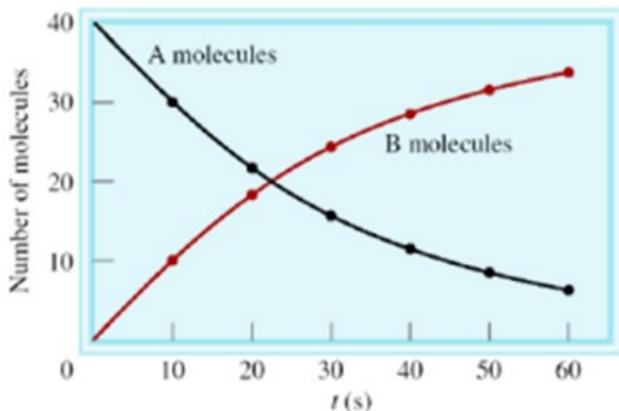
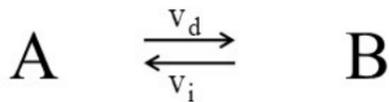
Cinetica chimica

Equilibrio chimico



- ❖ La prima reazione non avviene a temperatura ambiente, ma solo a più alte temperature o in presenza di un catalizzatore.
- ❖ Analogamente la reazione tra ossigeno ed azoto non avviene se non somministrando energia oppure a temperature molto elevate

Velocità di reazione

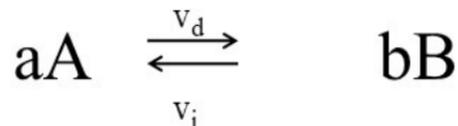


Per velocità di reazione si intende la variazione dell'ammontare di sostanza nell'unità di tempo

$$\text{Velocità diretta} \quad v_d = \frac{-d[A]}{dt}$$

$$\text{Velocità inversa} \quad v_i = \frac{+d[A]}{dt}$$

Reazione all'equilibrio



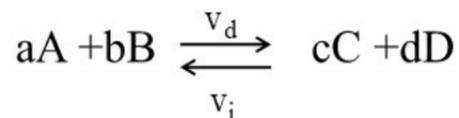
Velocità diretta $v_d = \frac{-d[A]}{dt} = k_d [A]^a$

Velocità indiretta $v_i = \frac{+d[A]}{dt} = k_i [B]^b$

Una reazione si dice all'equilibrio quando la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione indiretta

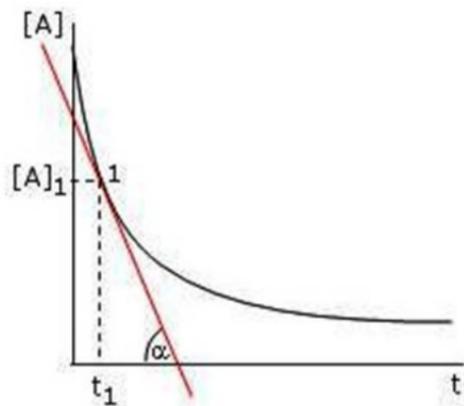
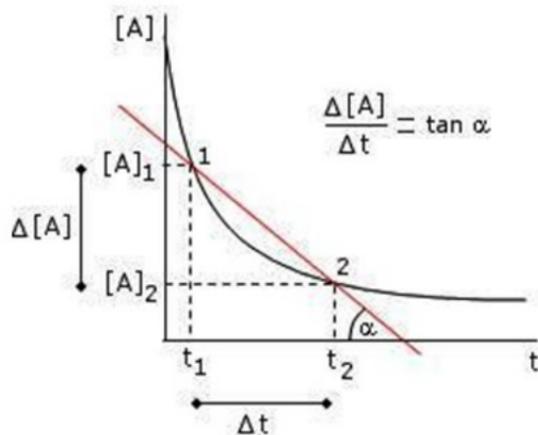
$$v_d = v_i \quad k_d [A]^a = k_i [B]^b \quad K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Per una generica reazione del tipo:



la velocità di reazione può essere espressa dalla seguente relazione:

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



Fattori che influenzano la velocità di reazione:

- Natura dei reagenti (tipo di legame chimico);
- Concentrazione dei reagenti;
- Temperatura;
- Presenza di un catalizzatore (enzimi);
- Irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche;
- agitazione della miscela (equilibri tra fasi non omogenee)

Legge cinetica della reazione e ordine di reazione

A temperatura costante, la velocità di una reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti. La relazione che lega la velocità di reazione alla concentrazione dei reagenti costituisce

l' "ESPRESSIONE DELLA LEGGE CINETICA":

$$v_{\text{reazione}} = k [A]^x [B]^y$$

k = costante cinetica della reazione

x ed y: sono numeri interi piccoli, nulli, frazionari o negativi

x = ordine della reazione rispetto al componente A

y = ordine della reazione rispetto al componente B

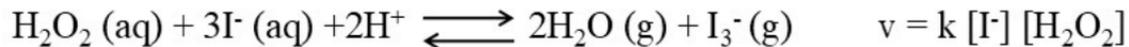
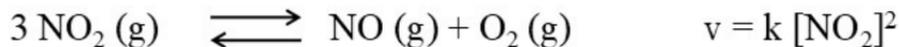
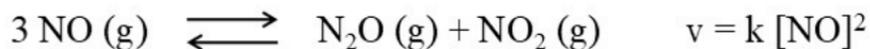
x+y = ordine complessivo della reazione

Ordine di reazione

- ✓ Reazione di ordine 0 $v = k$
- ✓ Reazione del 1° ordine $v = k[A]$
- ✓ Reazione del 2° ordine $v = k[A]^2$ oppure
 $v = k[A][B]$
- ✓ Reazione del 3° ordine $v = k[A]^3$ oppure
 $v = k[A]^2[B]$
 $v = k[A][B]^2$
 $v = k[A][B][C]$

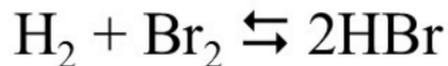
Ordine di reazione

Tutte le reazioni riportate di seguito sono del secondo ordine



Ordine di reazione

In generale le costanti x e y non coincidono con i coefficienti stechiometrici.



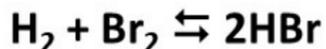
$$V_{\text{reazione}} = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \quad \text{ordine } 3/2$$

Meccanismo delle reazioni

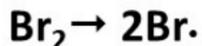
È il modo dettagliato a livello molecolare con cui i reagenti si combinano per dare i prodotti e determina la velocità di reazione.

In generale una reazione avviene attraverso uno o più passaggi intermedi detti *processi elementari*, che ne descrivono il meccanismo.

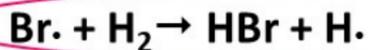
I processi elementari



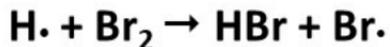
Questa reazione avviene attraverso una serie di processi elementari:



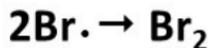
Formazione di radicale (veloce)



stadio lento



propagazione della catena (veloce)



Reazione di terminazione delle
catena (veloce)

$$v_{\text{reazione}} = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Relazione di Arrhenius

Esprime la dipendenza di k dalla temperatura:

$$k = A e^{-E/RT}$$

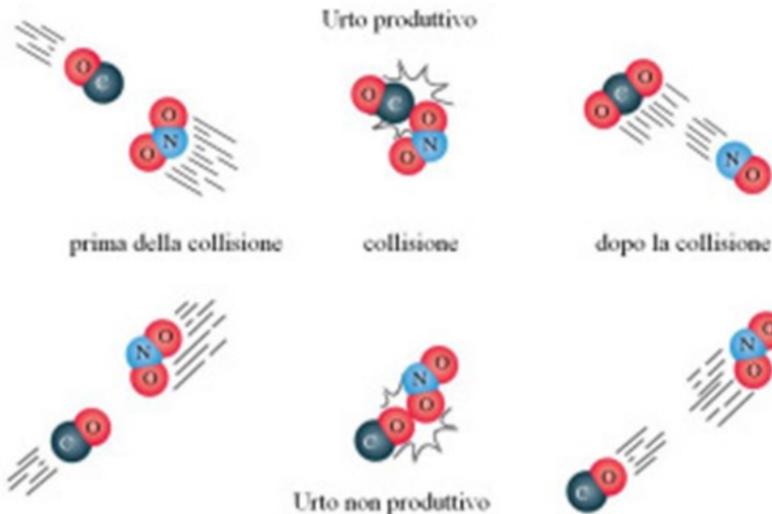
R costante dei gas

T temperatura assoluta

E energia di attivazione

A fattore di frequenza

Velocità di reazione - Teoria delle collisioni



Due molecole di reagenti devono scontrarsi e riarrangiare i loro atomi per poter formare le molecole prodotte.

L'arrangiamento intermedio degli atomi può richiedere un'energia elevata; se è così la reazione è lenta perchè non tutte le molecole riusciranno a scontrarsi con energia sufficiente a garantire il riarrangiamento. Si urteranno insomma, ma pochi saranno gli *urti efficaci*.

Complesso attivato ed energia di attivazione

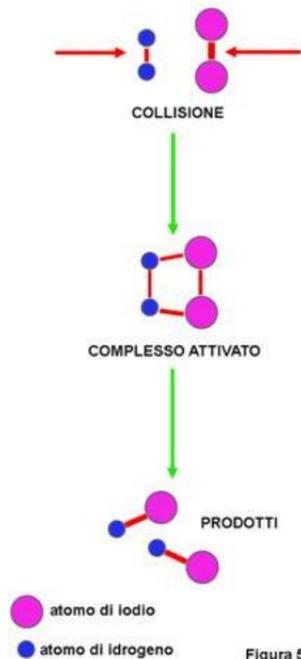


Figura 5

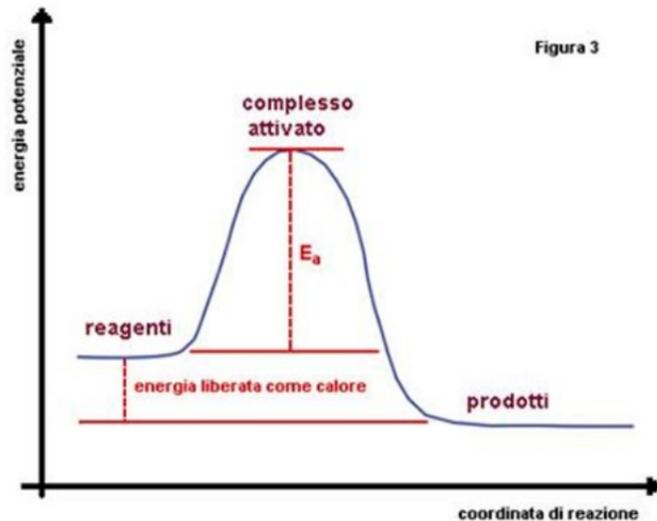


Figura 3

L'energia di attivazione

Modello teorico: teoria delle collisioni

Per poter reagire due particelle devono collidere tra loro.

Si avrà reazione solo se le particelle collidenti possiedono una energia maggiore di un valore minimo detto energia di attivazione.

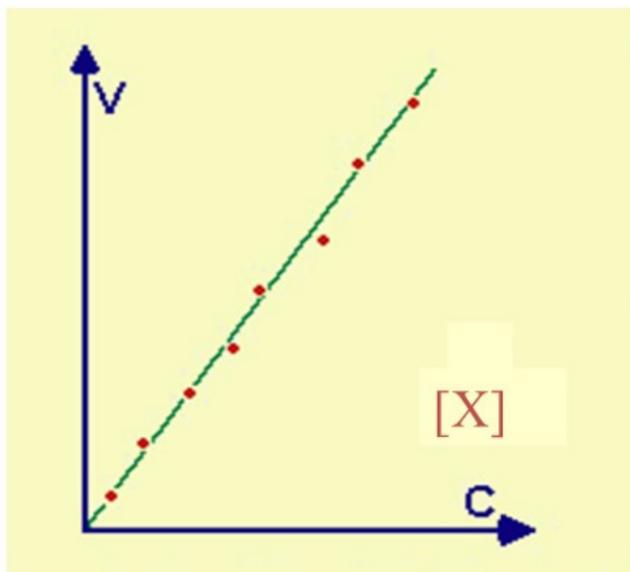
In questo caso si parla di urto efficace.

Cinetiche di primo ordine

Se v aumenta proporzionalmente al crescere di $[X]$ si dice che la reazione è del primo ordine rispetto a X ; la k di velocità è del I° ordine ed è data dalla pendenza della retta

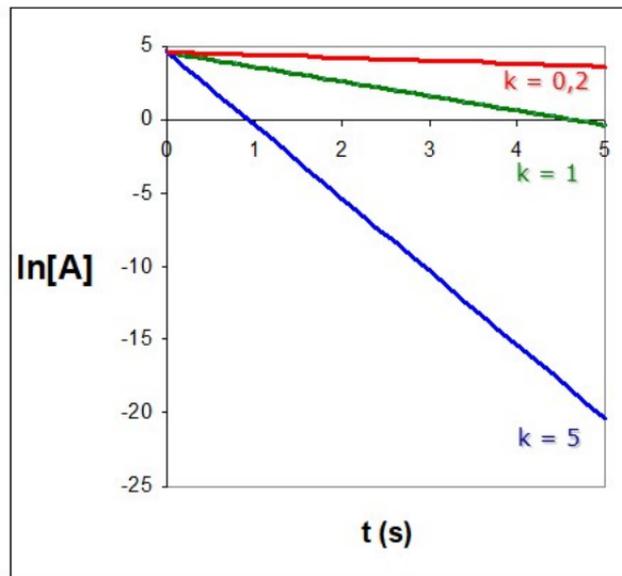
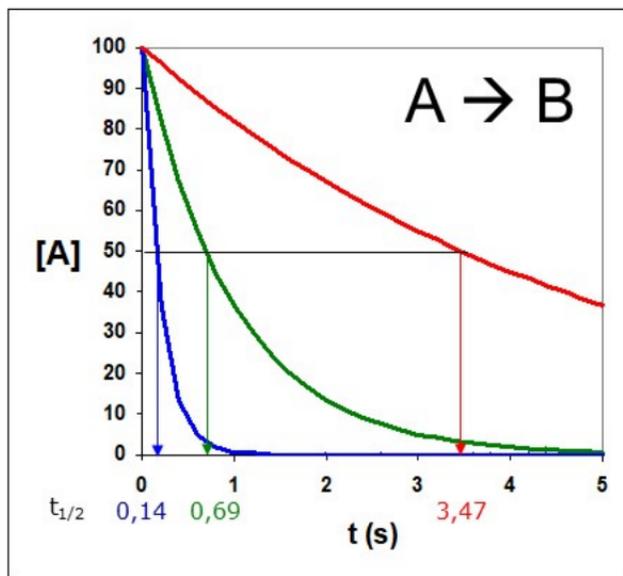
$$v = k [X]^1 \text{ (l'esponente in genere si omette)}$$

La k ha le dimensioni di sec^{-1}



i punti rossi rappresentano dati ottenuti sperimentalmente, misurando la velocità a concentrazioni diverse di X ; la K è data dalla pendenza della retta che si ottiene ottimizzando (generalmente col metodo dei minimi quadrati) la retta individuata dai punti sperimentali; i punti non giacciono tutti esattamente sulla retta dato che sono soggetti a errori sperimentali.

cinetiche di I° ordine



$$K = 0.693 / t_{1/2}$$

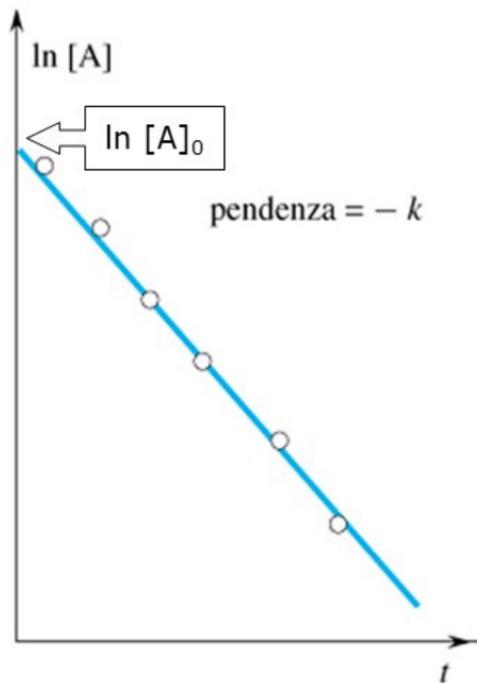
“linearizzazione” della cinetica di I° ordine

Grafico $\ln [A]$ contro t per una reazione del I° ordine.

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

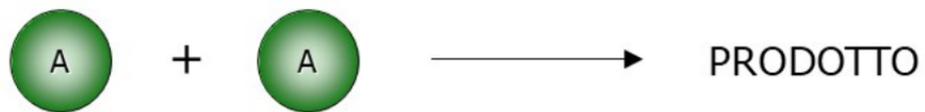
E' possibile capire se una reazione è del I° ordine calcolando i logaritmi delle concentrazioni misurate a tempi definiti e riportando in diagramma le coppie di valori.

Se i punti stanno su una retta, allora la reazione è del I° ordine, la K è l'inverso della pendenza della retta e la concentrazione iniziale è calcolabile dall'intercetta sull'asse delle ordinate.



Cinetiche di secondo ordine

2 casi



Leggi cinetiche e costanti

Le costanti di velocità possono avere valori molto diversi nei diversi tipi di reazioni

Aumentano sempre all'aumentare della temperatura

Reaction	Rate law*	Temperature, K	Rate constant
GAS PHASE			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	2.6
$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.2×10^{-2}
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
		338	5.2×10^{-3}

Dipendenza dalla temperatura

- La velocità delle reazioni aumenta con la temperatura
- Quindi **k è dipendente dalla temperatura**
- Equazione di Arrhenius:

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

Frazione di molecole dotate dell'energia minima per la reazione

A= fattore pre-esponenziale

E_a = energia di attivazione

T= temperatura assoluta

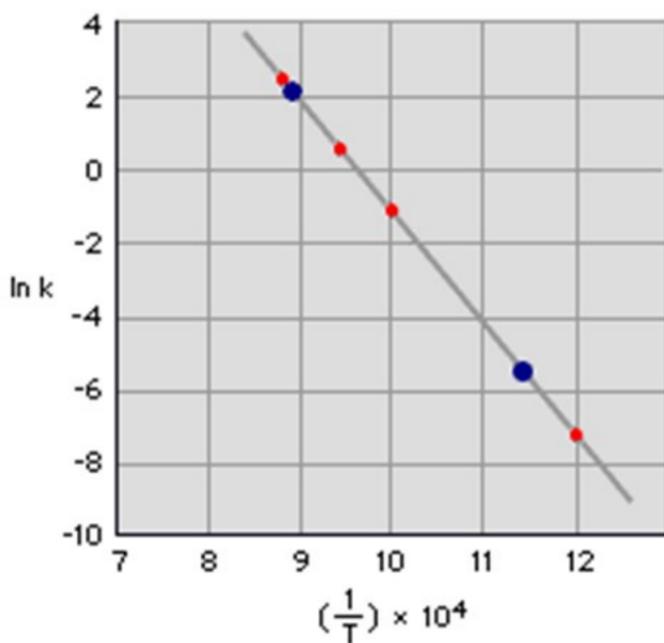
R= costante dei gas

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

*Equazione di Arrhenius
nella forma logaritmica*

Equazione di Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT} \longrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$



$$\text{pendenza} = -\frac{E_a}{R}$$

$$\text{intercetta} = \ln A$$

Parametri di Arrhenius

Fattori pre-esponenziali A ed E_a di alcune reazioni

Reaction	A	$E_a, \text{k}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
FIRST ORDER, GAS PHASE		
cyclopropane \rightarrow propene	$1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$	272
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	160
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$	$2.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	384
$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	250
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	103
SECOND ORDER, GAS PHASE		
$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	315
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$8 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	42
$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0
SECOND ORDER, IN AQUEOUS SOLUTION		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$4.3 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	90
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	$1.5 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	38
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$1.5 \times 10^{15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	108

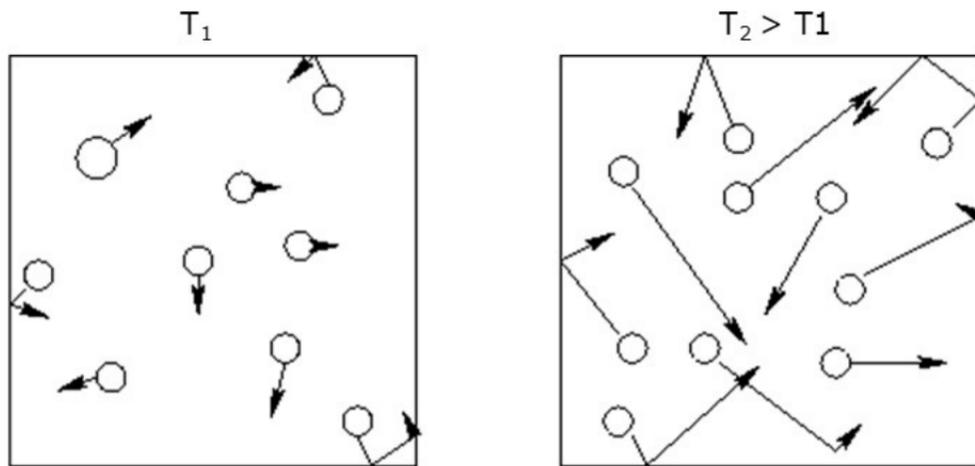
Energia di Attivazione

L'energia di Attivazione è la **barriera energetica** che si deve superare affinché si formi il **complesso attivato** e la reazione possa procedere verso la formazione dei prodotti.

Essa **determina la Costante di velocità**. Maggiore è l'Energia di Attivazione, minore sarà la costante di velocità

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

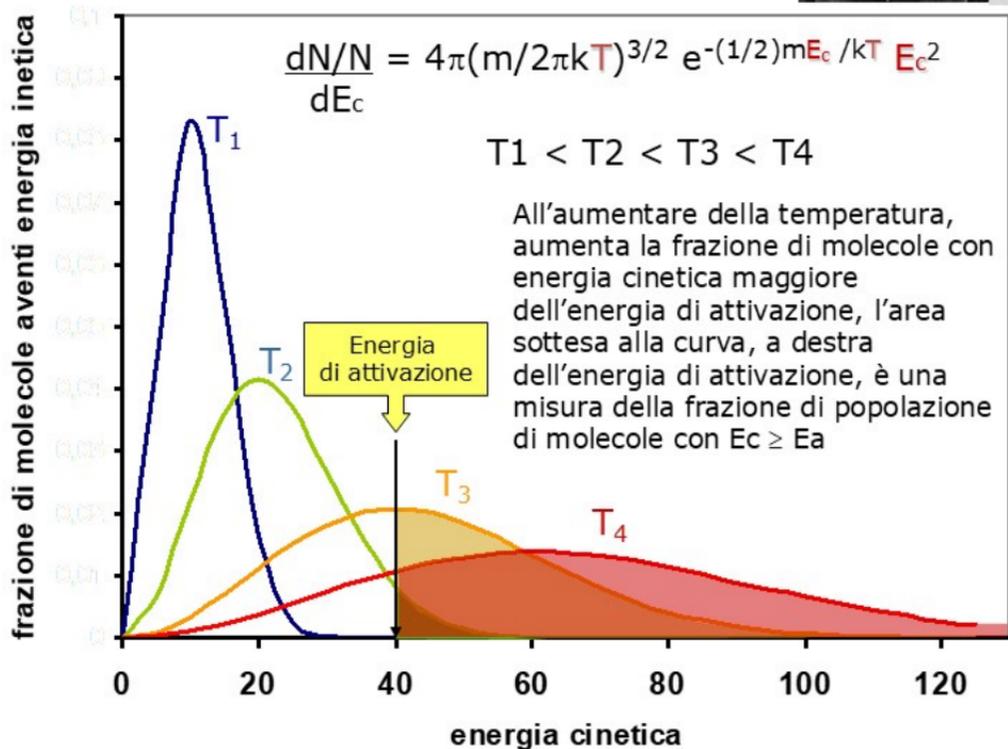
L'energia cinetica è funzione della temperatura



$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad v = \sqrt{\frac{3RT}{\pi M}} \quad E_c = RT \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{m}{\pi M} \right)$$

Energy cinetica massa Velocità media temperatura Peso molecolare

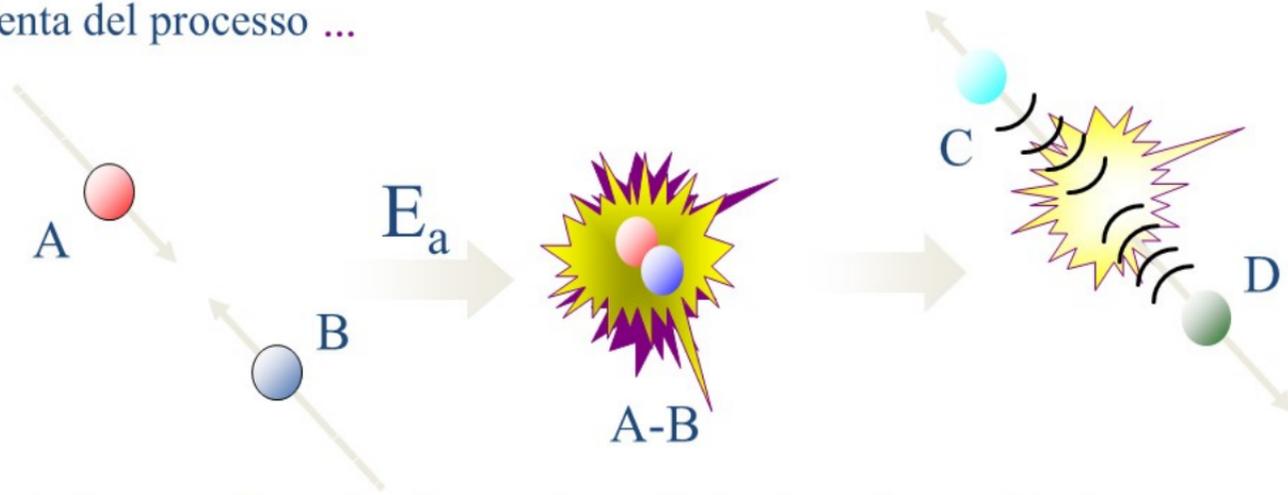
Distribuzione di Maxwell-Boltzmann



Meccanismo di reazione

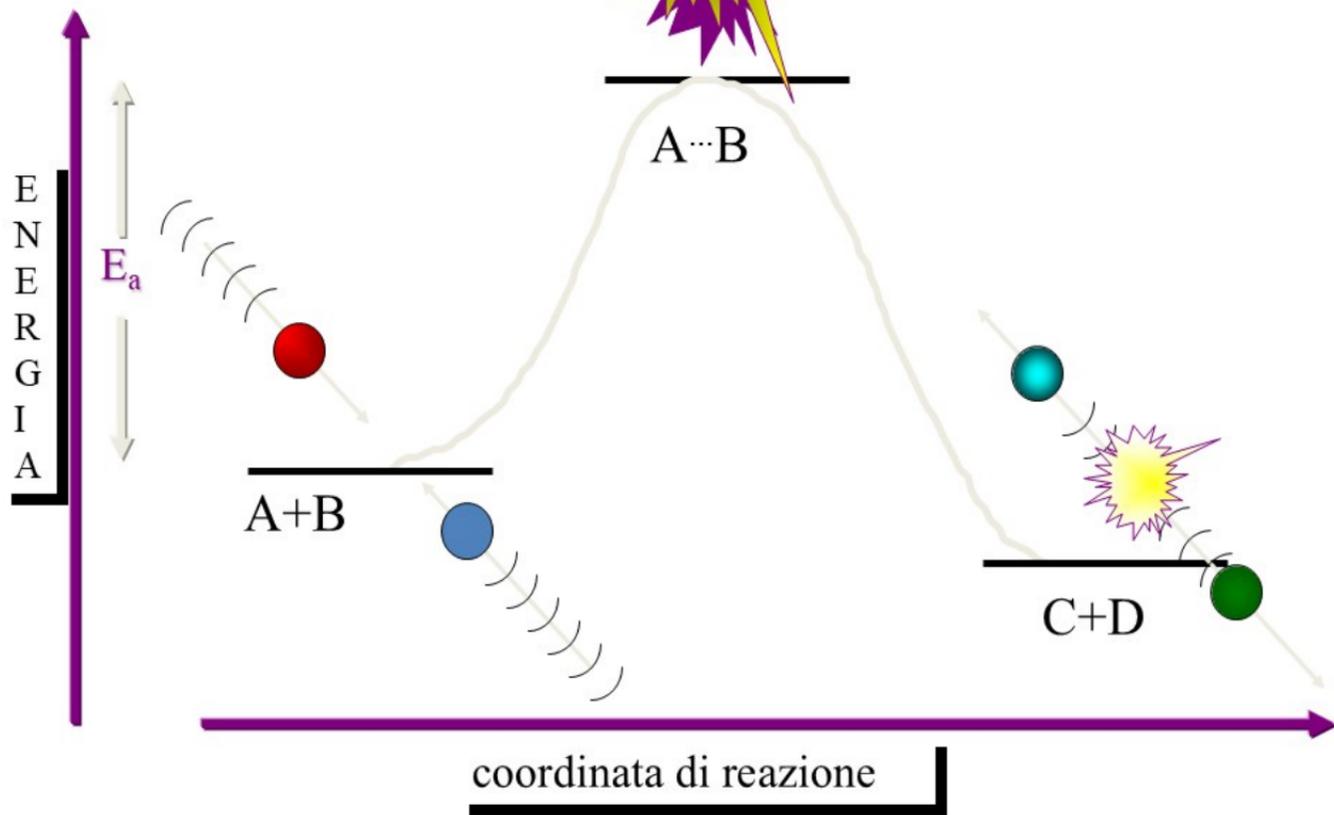
- Lo studio della velocità di reazione dà indicazioni sul meccanismo di reazione e sulla **molecolarità della reazione elementare** (numero di molecole che vi partecipano).
- Le reazioni possono essere considerate come composte da **sequenze di reazioni elementari**. Quella più lenta determina la legge cinetica
- Le reazioni di **I° ordine** sono solitamente **mono-molecolari**
- Quelle di **II° ordine** sono **bi-molecolari**.

Se la reazione $A + B \rightarrow C + D$ comporta la collisione fra una molecola di A e una molecola di B, come fase lenta del processo ...

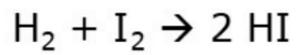


risultano efficaci soltanto le collisioni nelle quali viene scambiata un'energia uguale o superiore ad un valore limite: l'energia di attivazione E_a della reazione. Si chiama complesso attivato l'intermedio ad alta energia indicato con A-B

complesso attivato



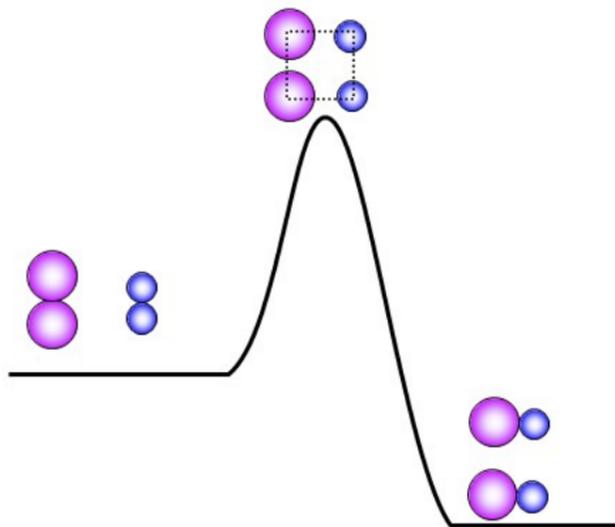
esempio



$$V = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

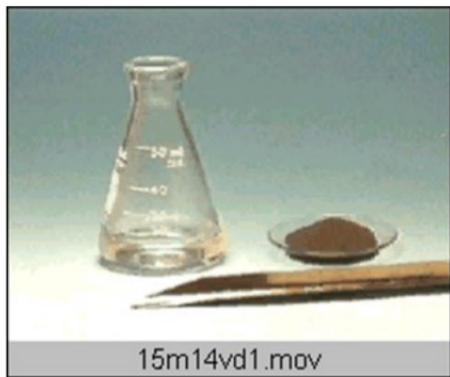
molecole = 2

ordine di reaz. = 2

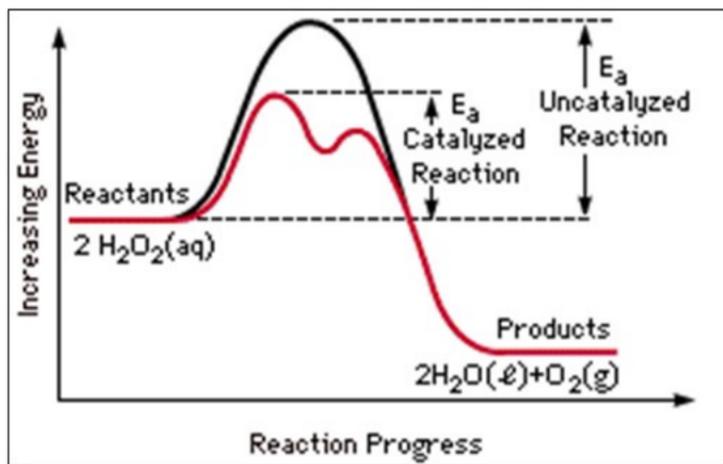
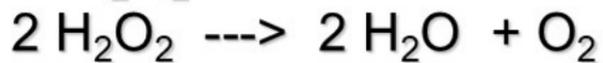


CATALYSIS

Catalysis and activation energy



Br₂ catalyzes decomposition
of H₂O₂



— Uncatalyzed reaction

— Catalyzed reaction