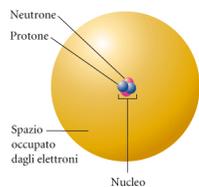


STRUTTURA ATOMICA

Particella	Massa	Carica
Elettrone	$9.1094 \cdot 10^{-31}$ Kg	-1
Protone	$1.6726 \cdot 10^{-27}$ kg	+1
Neutrone	$1.6749 \cdot 10^{-27}$ kg	0



L'atomo è uno spazio pressoché vuoto
diametro atomo circa 1Å (10^{-10} m)
diametro nucleo circa 10^{-5}Å

1

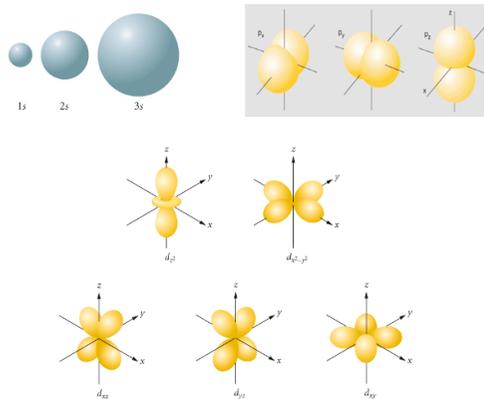
STRUTTURA ELETTRONICA

COME SI DISPONGONO GLI ELETTRONI INTORNO AL NUCLEO?

La descrizione è stata fatta dalla meccanica quantistica nei primi decenni del '900

Rifacendosi alla doppia natura, ondulatoria e corpuscolare, della luce, gli elettroni si dispongono intorno al nucleo occupando degli spazi che sono detti orbitali; questi orbitali si possono calcolare utilizzando l'equazione di Schrödinger ed hanno forme differenti:

Dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger si ottengono dei valori denominati **numeri quantici**, che determinano l'energia, la dimensione, la forma e l'orientamento degli orbitali



Numero quantico principale n

Può assumere valori interi positivi a partire da 1

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

più grande è n , più grande è l'orbitale, gli elettroni saranno più distanti dal nucleo e maggiore è l'energia

Tutti gli orbitali che sono caratterizzati da un valore di n uguale appartengono allo stesso *livello* o *strato energetico*

Numero quantico del momento angolare l

È detto anche *numero quantico secondario* o *numero quantico azimutale*

Definisce la forma degli orbitali che possono esistere nello stesso livello energetico

Fissato un valore di n

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

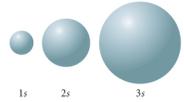
$l = 0$ orbitale s

$l = 1$ orbitali p

$l = 2$ orbitali d

$l = 3$ orbitali f

l definisce la forma degli orbitali, mentre n definisce dimensioni ed energia, ad esempio:



la forma degli orbitali s è sferica, con al centro della sfera il nucleo

Numero quantico del momento magnetico m_l

Determina l'orientamento spaziale di orbitali con n e l definiti, cioè con dimensione e forma definite.

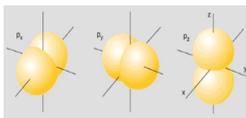
Per ogni dato l , m_l può assumere tutti i valori interi compresi tra $-l$ e $+l$, cioè

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$$

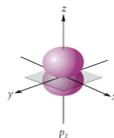
$l = 0$	s	$m_l = 0$	1 orbitale s
$l = 1$	p	$m_l = -1, 0, +1$	3 orbitali p
$l = 2$	d	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	5 orbitali d
$l = 3$	f	$m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7 orbitali f

⇨ $2l + 1$ orientazioni diverse

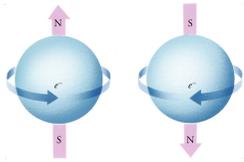
forma degli orbitali p



Piano nodale: la probabilità di trovare l'elettrone è nulla



Numero quantico di spin m_s



L'elettrone si comporta come se fosse una sfera carica in rotazione e di conseguenza si comporta come un dipolo magnetico (di fatto è un piccolo magnete) nella direzione dell'asse magnetico, e con verso determinato con la regola della mano destra.

Sono possibili solo due orientamenti dell'asse di rotazione dell'elettrone corrispondenti a

$$m_s = +1/2 \text{ e } -1/2$$

Principio di esclusioni di Pauli

Due elettroni in un atomo non possono avere tutti e quattro i numeri quantici uguali.

Poiché un elettrone in un dato orbitale ha i numeri quantici n , l e m_l fissati ne segue che il restante numero quantico m_s può assumere solo i valori $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$,

quindi un dato orbitale può essere occupato al massimo da due elettroni con spin opposto.

Rappresentazione grafica:



orbitale vuoto



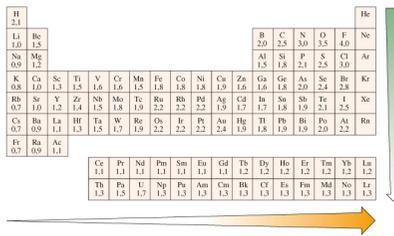
orbitale semipieno



orbitale pieno

n	l	m_l	Sotto-livello	Numero di orbitali nel sottolivello	Numero di elettroni necessari per completare il sottolivello	Numero massimo possibile di elettroni nel guscio
1	0	0	1s	1	2	2
2	0	0	2s	1	2	
2	1	1, 0, -1	2p	3	6	8
3	0	0	3s	1	2	
3	1	1, 0, -1	3p	3	6	
3	2	2, 1, 0, -1, -2	3d	5	10	18
4	0	0	4s	1	2	
4	1	1, 0, -1	4p	3	6	
4	2	2, 1, 0, -1, -2	4d	5	10	
4	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	4f	7	14	32

La capacità di un atomo di cedere, acquistare o condividere elettroni è misurata dalla sua *elettronegatività* χ (capacità di un atomo in una molecola di attrarre a sé gli elettroni di legame).



Quando due atomi si combinano per formare un legame, l'elettronegatività determina il tipo di legame che si forma.

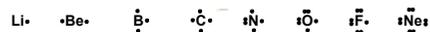
Simboli di Lewis

Si utilizza il simbolo chimico dell'atomo per rappresentare il nucleo e il nocciolo, ossia tutti i livelli elettronici interni completi.

Intorno al simbolo si mettono dei puntini, che rappresentano gli elettroni di valenza.

I punti sono collocati uno alla volta sui quattro lati del simbolo e solo successivamente accoppiati fino ad esaurire tutti gli elettroni di valenza.

Es.



La collocazione esatta di ogni singolo punto non ha importanza, esso può essere collocato indifferentemente su uno qualsiasi dei quattro lati.

N.B. Si noti che non c'è sempre corrispondenza fra la disposizione dei punti nei simboli di Lewis e la configurazione elettronica degli elementi (es. il Be ha due elettroni accoppiati, non spaiati come nella rappresentazione).

Regola dell'ottetto

Gli atomi nel cambiare il proprio numero di elettroni nella formazione di legami, tendono ad acquisire la configurazione elettronica di un gas nobile, cioè otto elettroni di valenza, perché energeticamente più stabile.

Fanno eccezione l'H, e gli ioni Li^+ e Be^{2+} che tendono ad avere due elettroni di valenza, necessari per completare il primo livello energetico.

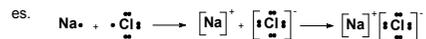
Vedremo più avanti che questa regola è seguita dalla maggior parte delle molecole, ma non da tutte.

Legame ionico

Si instaura tra un atomo molto poco elettronegativo (bassa energia di ionizzazione, I e II gruppo) ed un atomo molto elettronegativo (elevata affinità elettronica, VII gruppo).

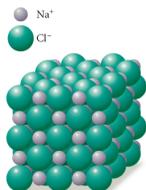
Si ha uno spostamento di elettroni dal primo atomo che si carica positivamente al secondo atomo che si carica negativamente.

Il legame ionico è dovuto all'attrazione elettrostatica fra ioni positivi e ioni negativi che si sono formati.



In seguito al trasferimento elettronico si ha la formazione di due ioni con configurazione elettronica di un gas nobile.

Oltre la forza di attrazione tra i due ioni, all'energia di legame contribuisce l'*energia di reticolo*, per cui nella disposizione tridimensionale ordinata che si ha nel reticolo cristallino, ciascun catione sodio è circondato da sei anioni cloruro e viceversa.



Si ha legame ionico quando la differenza di elettronegatività tra i due atomi $\Delta\chi > 2$

Legame covalente

Nasce dalla condivisione di elettroni tra due atomi con elettronegatività uguale o confrontabile.



La forza di legame tra i due atomi è dovuta all'attrazione di entrambi i nuclei verso gli elettroni condivisi.

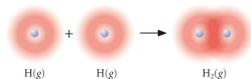
Consideriamo il legame covalente più semplice, quello tra due atomi di H nella molecola H_2 :



Le forze repulsive tra i protoni possono essere ridotte al minimo se la coppia di elettroni che formano il legame si trova tra i due nuclei.

Se la distanza tra gli elettroni e i due nuclei è inferiore alla distanza tra i due nuclei, la forza di attrazione tra elettroni e nuclei sarà maggiore della forza di repulsione tra i due nuclei e tra i due elettroni.

Si crea così tra i due nuclei una regione con la densità elettronica concentrata.



Nel caso della molecola H_2 , la distanza tra i due nuclei alla quale si verifica questa condizione è di 74 pm.

Legame covalente polare

Nel caso di un legame covalente fra *due atomi uguali* come in H_2 o Cl_2 gli elettroni di legame sono equamente condivisi, ossia gli elettroni hanno la stessa probabilità di trovarsi su ciascuno dei due atomi.

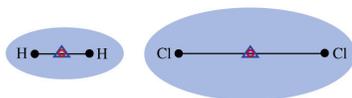
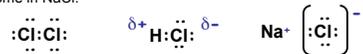
Quando invece *i due atomi sono diversi*, come in HCl, gli elettroni di legame hanno maggiore probabilità di trovarsi in prossimità di un atomo piuttosto che dell'altro, e si parla di legame covalente polare.

Infatti la tendenza di attirare elettroni (elettronegatività) è diversa per i vari atomi.

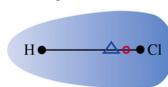
Ad esempio per HCl gli elettroni sono maggiormente distribuiti attorno al Cl, l'atomo più elettronegativo, che acquista una parziale carica negativa (δ^-)



Il legame covalente polare può essere visto come una situazione intermedia fra legame covalente non polare, come in H_2 e Cl_2 , e legame ionico come in NaCl.



(a) Nonpolar covalent bonds



(b) Polar covalent bond

La differenza di elettronegatività fra due atomi legati dà una stima della natura del legame.

Possiamo schematizzare così:

$0 < \Delta\chi < 0.5$ *legame covalente non polare* (covalente puro o omopolare quando gli atomi sono uguali, cioè $\Delta\chi = 0$)

$0.5 < \Delta\chi < 2$ *legame covalente polare*

$\Delta\chi > 2$ *legame ionico*

Una molecola diatomica con legame covalente polare è caratterizzata da un **momento dipolare** non nullo.

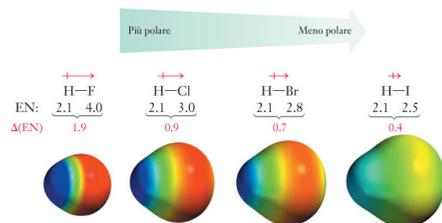
Ricordiamo che un dipolo elettrico è costituito da due cariche elettriche $-q$ e $+q$ poste a distanza d . Per una tale disposizione di cariche il momento dipolare è definito come un vettore M diretto dalla carica positiva alla negativa e con modulo $M = q \cdot d$



L'unità di misura del momento dipolare è il *Debye (D)*

Molecole dotate di momento dipolare sono dette polari.

es.



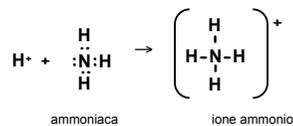
Legame dativo

Nella formazione del legame covalente entrambi gli elettroni possono provenire dallo stesso atomo:



Un tale tipo di legame è noto come legame di coordinazione o legame dativo.

Ad esempio

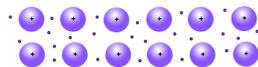


Legame metallico

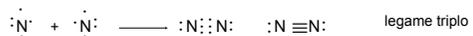
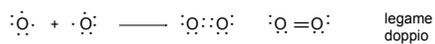
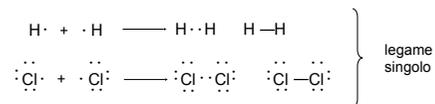
Si forma tra elementi molto poco elettronegativi.

È basato sulla forza di coesione esercitata dagli elettroni di valenza liberi di muoversi attraverso un reticolo di cationi.

Ad esempio in un solido metallico quale Na (sodio), gli elettroni di valenza (uno per atomo) si muovono attraverso l'intero solido nel campo elettrostatico dei cationi Na^+



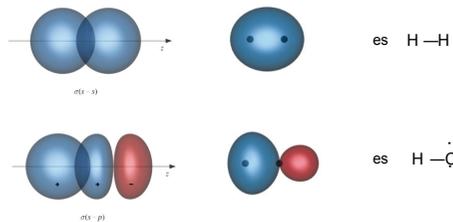
Legami semplici e legami multipli



L'azoto, che costituisce l'80% dell'aria che respiriamo, è una molecola molto stabile, che ha un triplo legame molto forte

Legame: sovrapposizione di orbitali atomici \Rightarrow **orbitale di legame**, che nel rispetto del Principio di Pauli, può contenere al massimo due elettroni

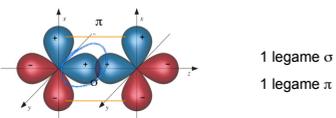
Legami di tipo σ : la sovrapposizione degli orbitali avviene lungo l'asse internucleare



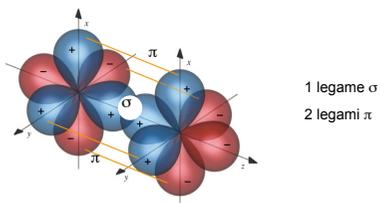
La sovrapposizione degli orbitali in un legame σ è più ampia di quella di un legame π

\Rightarrow Il legame σ è un legame più stabile di un legame π

Molecola di O_2



Molecola di N_2



GEOMETRIA MOLECOLARE

Teoria VSEPR ("Valence Shell Electron Pair Repulsion")

Teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza

È un modello molto semplice che fornisce risultati in buon accordo con i dati sperimentali.

Si determina la struttura di Lewis e si contano i **gruppi di elettroni** che circondano l'atomo centrale.

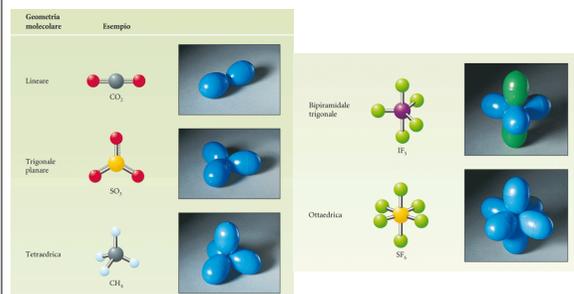
I gruppi di elettroni sono:

- **coppie solitarie**

- **coppie di legame** **N.B.**, un *legame doppio o triplo* tra due atomi conta come un *unico gruppo di elettroni*

La teoria VSEPR dice:

I gruppi di elettroni del guscio di valenza dell'atomo centrale tendono a disporsi in modo da rendere massima la loro distanza e quindi minima la loro repulsione



Geometria dei gruppi di elettroni: consideriamo come si dispongono nello spazio tutte le coppie di elettroni, sia quelle solitarie, sia quelle di legame

Geometria molecolare: descriviamo la geometria reale della molecola, ossia quella determinata dalla disposizione delle sole coppie di legame

A = atomo centrale

X = atomi legati

E = coppie solitarie

Numero dei gruppi di elettroni	Geometria dei gruppi di elettroni	Numero di coppie solitarie	Geometria molecolare
2	Lineare	0	 Lineare

AX₂
es. CO₂, BeF₂

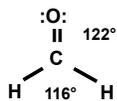
Numero dei gruppi di elettroni	Geometria dei gruppi di elettroni	Numero di coppie solitarie	Geometria molecolare
3	Trigonale planare	0	 Trigonale planare
3	Trigonale planare	1	 (piegata)/angolata

AX₃
es. SO₃, BF₃

AX₂E
es. SO₂

L'angolo di legame non sarà più 120°, ma inferiore, perché lo spazio occupato da una coppia solitaria di elettroni è maggiore dello spazio occupato da una coppia di legame

es. H₂CO
formaldeide



Un doppio legame occupa più spazio di uno singolo per cui

$\hat{O}CH > 120^\circ$ e $\hat{H}CH < 120^\circ$

Numero dei gruppi di elettroni	Geometria dei gruppi di elettroni	Numero di coppie solitarie	Geometria molecolare
4	Tetraedrica	0	 Tetraedrica
4	Tetraedrica	1	 Trigonale piramidale
4	Tetraedrica	2	 (piegata)/angolata

AX₄
es. CH₄

AX₃E
es. NH₃ (angolo di legame 107°)

AX₂E₂
es. H₂O (angolo di legame 105°)

Numero dei gruppi di elettroni	Geometria dei gruppi di elettroni	Numero di coppie solitarie	Geometria molecolare
5	Bipiramidale trigonale	0	 Bipiramidale trigonale
5	Bipiramidale trigonale	1	 Altalena o sella di cavallo
5	Bipiramidale trigonale	2	 A forma di T
5	Bipiramidale trigonale	3	 Lineare

AX_5
es. PCl_5

AX_4E
es. SF_4

AX_3E_2
es. ClF_3

AX_2E_3
es. XeF_2

Numero dei gruppi di elettroni	Geometria dei gruppi di elettroni	Numero di coppie solitarie	Geometria molecolare
6	Ottaedrica	0	 Ottaedrica
6	Ottaedrica	1	 Piramidale a base quadrata
6	Ottaedrica	2	 Quadrato planare

AX_6
es. SF_6

AX_5E
es. BrF_5

AX_4E_2
es. XeF_4

Polarità delle molecole

Per molecole polari composte da più di due atomi, il momento dipolare è dato dalla somma di tutti i dipoli dei singoli legami della molecola.

Essendo il momento di dipolo un vettore, per fare la somma (vettoriale!) dei momenti di dipolo è necessario conoscere la geometria della molecola.



Si possono dimostrare le seguenti relazioni fra momento di dipolo e geometria molecolare:

AX	Lineare	M=0
AX ₂	Lineare	M=0
	Piegata	M≠0
AX ₃	Trigonale planare	M=0
	Trigonale piramidale	M≠0
	A forma di T	M≠0
AX ₄	Tetraedrica	M=0
	Quadrato planare	M=0
	Tetraedrica distorta	M≠0
AX ₅	Trigonale bipiramidale	M=0
	Piramidale quadrata	M≠0
AX ₆	Ottaedrica	M=0

Tutte le geometrie simmetriche hanno M = 0

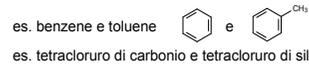
SOLUZIONI IDEALI

Soluzione costituita da due liquidi A e B.

La soluzione è **ideale** se le interazioni A-B tra le molecole di A e di B sono della stessa entità delle interazioni A-A e B-B presenti in ciascuno dei due liquidi puri.

Questo vuol dire che quando avviene il mescolamento non si ha né riscaldamento né raffreddamento della soluzione, e non si ha né contrazione né aumento di volume, cioè il volume della soluzione sarà esattamente la somma dei volumi dei due liquidi.

Soluzioni quasi ideali si hanno quando i due liquidi hanno strutture molto simili:



es. tetracloruro di carbonio e tetracloruro di silicio, CCl₄ e SiCl₄

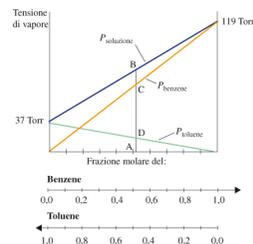
Legge di Raoult: La tensione di vapore di un liquido in una soluzione ideale si abbasserà rispetto al valore del liquido puro, e sarà uguale al prodotto della tensione di vapore del liquido puro (p°_A) per la sua frazione molare (x_A)

$$p_A = x_A p^{\circ}_A \quad p_B = x_B p^{\circ}_B$$

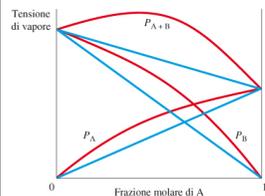
La tensione di vapore della soluzione è la somma delle tensioni di vapore dei componenti:

$$P = x_A p^{\circ}_A + x_B p^{\circ}_B$$

$$\overline{AB} = \overline{AC} + \overline{AD}$$

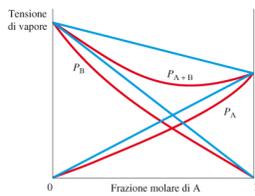


SOLUZIONI REALI



Deviazioni positive dalla legge di Raoult: le forze attrattive A-B sono minori delle forze A-A e B-B, quindi la tensione di vapore è più elevata (assorbimento di energia)

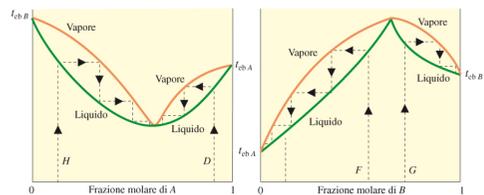
es. acqua/etanolo



Deviazioni negative dalla legge di Raoult: le forze attrattive A-B sono molto maggiori delle forze A-A e B-B, quindi la tensione di vapore è meno elevata (rilascio di energia)

es. acqua/acido cloridrico

ATT!!! Aggiungere **SEMPRE acido all'acqua**
MAL "dar da bere all'acido"



Deviazioni positive

Deviazioni negative

Deviazione positiva: distilla l'azeotropo e rimane il componente meno volatile.

Deviazione negativa: distilla o il componente più volatile o il componente meno volatile, e rimane l'azeotropo.

es. alcol etilico e acqua formano un azeotropo di minimo al 95% in volume. Per ottenere l'alcol etilico puro bisogna fare una disidratazione successiva (mediante ossido di calcio).

SOLUZIONI DILUITE DI SOLUTI SOLIDI POCO VOLATILI:

PROPRIETÀ COLLIGATIVE

Soluzioni diluite di soluti solidi non volatili mostrano delle proprietà, dette **proprietà colligative**, che **NON** dipendono dalla **NATURA** del soluto, ma solo dal **NUMERO** relativo delle sue **PARTICELLE** rispetto al numero delle particelle di solvente.

Abbassamento della tensione di vapore

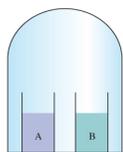
Per la legge di Raoult

$$P = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ$$

ma per il componente B, soluto poco volatile, p_B° è trascurabile, per cui:

$$P = x_A p_A^\circ$$

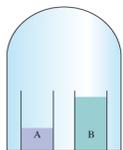
Poiché la frazione molare x_A è sempre < 1 , la soluzione ha una tensione di vapore più bassa di quella del solvente puro.



Esperimento che dimostra quanto detto.

A è solo acqua

B è una soluzione acquosa di zucchero



Solvente puro



Solvente con soluto non volatile

Ricaviamo la variazione della tensione di vapore ($p_A^0 - P$) = Δp :

$$P = x_A p_A^0$$

$$p_A^0 - P = p_A^0 - x_A p_A^0$$

$$p_A^0 - P = p_A^0 (1 - x_A) \quad (1 - x_A) = x_B \text{ ossia la frazione molare del soluto}$$

$$\text{da cui } \frac{p_A^0 - P}{p_A^0} = x_B \quad \text{e} \quad \Delta p = x_B p_A^0$$

Es. la tensione dell'acqua pura a 20 °C è 17.5 torr. Calcolare la tensione di vapore della soluzione formata da 100 ml di acqua e 50.0 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$, $pM=180$ g/mol)

$$P (\text{soluzione}) = x_{(H_2O)} p_{(H_2O)}^0$$

$$x_{(H_2O)} = \text{moli } H_2O / \text{moli totali}$$

$$100 \text{ g} / 18 \text{ g/mol} = 5.55 \text{ mol di } H_2O$$

$$50.0 \text{ g} / 180 \text{ g/mol} = 0.278 \text{ mol di glucosio}$$

$$x_{(H_2O)} = 5.55 \text{ mol} / (5.55 + 0.278) \text{ mol} = 0.95$$

$$P = 0.95 \cdot 17.5 \text{ torr} = 16.7 \text{ torr}$$

Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m i$$

ΔT_{eb} = variazione della temperatura di ebollizione, in °C

K_{eb} = costante ebullioscopica (del solvente)

m = concentrazione del soluto, espressa come molalità (mol/Kg)

i = numero di particelle

es. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $i = 2$

$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ $i = 3$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$ $i = 5$

Abbassamento crioscopico

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m i$$

ΔT_{cr} = variazione della temperatura di congelamento, in °C

K_{cr} = costante crioscopica (del solvente)

m = concentrazione del soluto espressa come molalità (mol/Kg)

i = numero di particelle

Solvente	Punto di ebollizione (°C)	K_{eb} (°C/mol · kg ⁻¹)	Punto di congelamento (°C)	K_c (°C/mol · kg ⁻¹)
acido acetico	118,1	2,93	17	3,9
benzene	80,2	2,53	5,4	5,12
clorofornio	61,2	3,63	-63,5	4,68
naftalina	—	—	80	6,8
acqua	100,0	0,51	0,0	1,86

Es. Per fare in modo che l'acqua di raffreddamento delle automobili congeli a temperature inferiori a 0 °C, si aggiunge glicole etilenico (C₂H₆O₂, pM=62, d=1.1 g/ml). Aggiungendo 300 ml di glicole etilenico a 1 L di acqua, calcolare la temperatura di congelamento e la temperatura di ebollizione della soluzione. ($K_{eb,H_2O}=0.52^\circ\text{C Kg/mol}$; $K_{cr,H_2O}=1.86^\circ\text{C Kg/mol}$)

300 mL · 1.1 g/mL = 330 g di glicole etilenico aggiunti ad 1 L di acqua

330 g / 62 g/mol = 5.32 mol // //

$m = 5.32 \text{ mol} / 1 \text{ kg} = 5.32 \text{ mol/kg}$ concentrazione molale di glicole etilenico

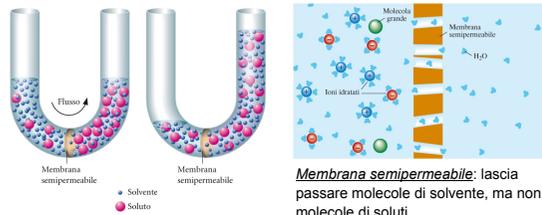
$\Delta T_{cr} = K_{cr} m$ $i = 1$ perché il glicole etilenico è un non elettrolita

$\Delta T_{cr} = 1.86^\circ\text{C Kg/mol} \cdot 5.32 \text{ mol/kg} = 9.90^\circ\text{C}$ $\Rightarrow T_c = -9.90^\circ\text{C}$

$\Delta T_{eb} = K_{eb} m$

$\Delta T_{eb} = 0.52^\circ\text{C Kg/mol} \cdot 5.32 \text{ mol/kg} = 2.77^\circ\text{C}$ $\Rightarrow T_{eb} = 102.77^\circ\text{C}$

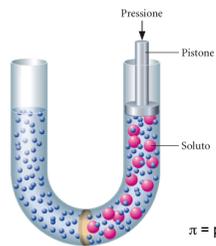
Pressione osmotica



Membrana semipermeabile: lascia passare molecole di solvente, ma non molecole di soluti.

L'acqua tende a passare dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata, nel tentativo di eguagliare la loro tensione di vapore (**osmosi**).

L'acqua sale fino a che la pressione idrostatica data dal dislivello creatosi blocca il flusso.



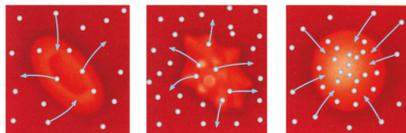
La **pressione osmotica** è la pressione che deve essere applicata per impedire l'osmosi.

π = pressione osmotica, in atmosfere
 M = concentrazione del soluto espressa come molarità (mol/L)
 R = costante universale dei gas
 T = temperatura, in kelvin
 i = numero di particelle

$$\pi = M R T i$$

Applicando una pressione maggiore si può forzare il passaggio dell'acqua dalla soluzione all'acqua pura: processo di **osmosi inversa**, metodo che si utilizza per produrre acqua dolce dall'acqua di mare.

Molte membrane semipermeabili sono naturali, come ad esempio le membrane cellulari. Quindi bisogna tenere conto del fenomeno dell'osmosi, ad esempio se si inietta un farmaco per via endovenosa è importante che la soluzione sia **isotonica** con il sangue, per evitare danni ai globuli rossi:



soluzione
isotonica

soluzione
ipertonica

soluzione
ipotonica

Es. Calcolare la pressione osmotica a 25 °C di una soluzione acquosa contenente 25 g di NaCl (pM=58.5 g/mol) in 1 L di soluzione.

$$\pi = i M R T$$



$$25 \text{ g} / 58.5 \text{ g/mol} = 0.43 \text{ mol di NaCl} \quad T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$V = 1 \text{ L} \quad M = n/V \quad M = 0.43 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0.43 \text{ M}$$

$$\pi = 2 * 0.43 \text{ mol/L} * 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * 298 \text{ K} = 21.0 \text{ atm}$$

Es. una soluzione acquosa contiene 2.5 g di una proteina in 100 mL di soluzione, ed esercita una pressione osmotica di 18 torr a 27 °C. Calcolare il peso molecolare della proteina.

$$\pi = M R T \quad i = 1 \text{ perché una proteina è un non elettrolita}$$

$$\pi = \frac{n}{V} R T$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

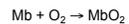
$$\pi = \frac{g}{pM V} R T \quad \text{da cui} \quad pM = \frac{g R T}{\pi V} \quad \pi = 18/760 = 0.024 \text{ atm} \\ V = 0.1 \text{ L}$$

$$pM = \frac{2.5 \text{ g} \cdot 0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 300 \text{ K}}{0.024 \text{ atm} \cdot 0.1 \text{ L}} = 25656 \text{ g/mol} = 2.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

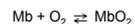
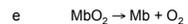
EQUILIBRIO CHIMICO

Consideriamo delle *reazioni reversibili*, ossia che possono avvenire in una direzione, cioè da reagenti a prodotti, ed anche nella direzione opposta, ossia dai prodotti si riottengono i reagenti.

es. la mioglobina (Mb) è una proteina in grado di legare molecole di ossigeno e di rilasciarlo alle cellule muscolari, secondo le reazioni:



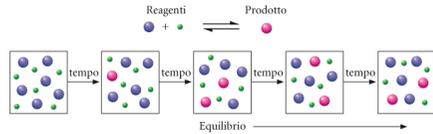
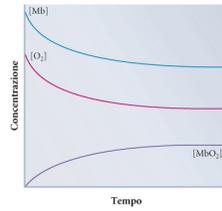
Scriveremo allora la reazione così:



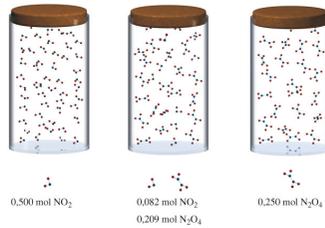
Il risultato finale è che i reagenti non saranno mai convertiti completamente nei prodotti, perché i prodotti sono sempre riconvertiti in reagenti. Si raggiunge in questo caso uno stato di **equilibrio chimico**, quando le concentrazioni di reagenti e prodotti non cambieranno più nel tempo, ma assumono un valore costante.

Il sistema raggiunge l'equilibrio quando le velocità della reazione diretta e della reazione inversa si eguagliano.

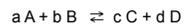
→ **l'equilibrio è un processo dinamico**, cioè le reazioni diretta ed inversa si verificano con le stesse velocità, e ne risulta che le concentrazioni non variano



Un certo equilibrio può essere raggiunto sia partendo dai reagenti sia partendo dai prodotti



Sperimentalmente si è visto che le concentrazioni all'equilibrio di tutti i componenti una reazione, sono correlate tra loro da relazione detta **legge dell'equilibrio** o **legge di azione di massa**



a, b, c, d sono i coefficienti stechiometrici

Legge di azione di massa: per un sistema all'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuna concentrazione elevata al coefficiente stechiometrico della specie nella reazione, è costante a temperatura costante.

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

K = costante di equilibrio della reazione

La costante di equilibrio è costante a temperatura costante, e non dipende né dalle concentrazioni, né dalla pressione, né dal volume.

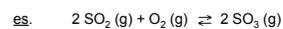
Tutte le concentrazioni sono concentrazioni all'equilibrio

es.



La costante di equilibrio in genere è calcolata utilizzando le concentrazioni molari, perché spesso ci riferiamo alla chimica delle soluzioni.

Quando abbiamo delle reazioni che coinvolgono specie allo stato gassoso, la costante di equilibrio viene espressa in funzione delle pressioni parziali



$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \quad \begin{array}{l} pV = nRT \\ n/V = M (\text{mol/l}) = p/RT \end{array}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 / (\text{RT})^2}{p_{\text{SO}_2}^2 / (\text{RT})^2 p_{\text{O}_2} / (\text{RT})} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} (\text{RT}) = K_p (\text{RT})$$

in generale $K_c = K_p (\text{RT})^{-\Delta n}$ dove Δn è la differenza tra il numero di moli (coefficienti) tra prodotti e reagenti

1) Se l'equazione viene moltiplicata per un dato fattore, la nuova costante sarà uguale alla precedente elevata al fattore moltiplicativo

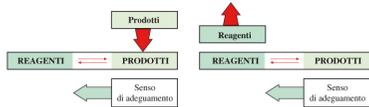


$$K_B = K_A^2$$

2) Se si inverte l'equazione chimica, il valore della costante sarà l'inverso



N.B., il valore di K rimane costante, e varia solo con il variare della temperatura



2° caso



Se si ha un aumento della concentrazione di qualcuno dei reagenti, o una diminuzione della concentrazione di qualcuno dei prodotti, il sistema reagisce trasformando reagenti in prodotti, al fine di mantenere inalterato il valore della costante di equilibrio.



Effetti della pressione

La pressione può avere influenza sulla composizione di un equilibrio gassoso, ma non sul valore della costante di equilibrio.

Un aumento di pressione favorisce reazioni che avvengono con diminuzione di volume (diminuzione di numero di moli), mentre ostacola quelle che avvengono con aumento di volume; non ha influenza invece su reazioni che avvengono senza variazione di volume

Es. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ aumento di volume (1 mole \rightarrow 2 moli gassose)

$$K_p = \frac{p^2(NO_2)}{p(N_2O_4)} = \frac{x^2(NO_2) P^2}{x(N_2O_4) P} = \frac{x^2(NO_2) P}{x(N_2O_4)}$$

Poiché K_p è costante, un aumento di pressione comporta un aumento di reagenti e una diminuzione di prodotti, quindi causa lo spostamento della reazione verso sinistra

Es. $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$ diminuzione di volume (3 moli \rightarrow 2 moli gassose)

$$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}} = \frac{x^2(SO_3) P^2}{x^2(SO_2) P^2 x(O_2) P} = \frac{x^2(SO_3)}{x^2(SO_2) x(O_2) P}$$

Poiché K_p è costante, un aumento di pressione comporta un aumento di prodotti e una diminuzione di reagenti, quindi causa lo spostamento della reazione verso destra

Effetti della temperatura

Se la reazione è esotermica, un aumento di temperatura causa uno spostamento verso i reagenti, quindi la reazione non viene favorita.

Per una reazione esotermica il calore sviluppato può essere considerato come un prodotto di reazione

es. $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 58.1 \text{ kJ}$ ($\Delta H = -58.1 \text{ kJ}$)

Un aumento di temperatura, provocando un aumento di energia termica, equivale all'aggiunta di un prodotto, per cui la reazione torna all'equilibrio spostandosi verso sinistra.

Si raggiungerà un nuovo equilibrio che avrà una costante di equilibrio diversa (perché è variata la temperatura), ed in particolare in una reazione *esotermica*, la nuova costante sarà *minore*.
