M. SCHIAVELLO - L. PALMISANO

Terza edizione

Fondamenti di Chimica

1 La natura atomica della materia

Introduzione

Le prime ipotesi sulla costituzione della materia risalgono alle scuole filosofiche greche le quali proposero modelli spesso molto diversi tra di loro ma con l'obiettivo comune di interpretare su basi prettamente razionali i fenomeni naturali.
Empedocle (492–432 a.C.) riteneva che gli elementi primordiali della natura fossero quattro e precisamente il fuoco, l'aria, la terra e l'acqua. In base a questa teoria, che fu ripresa anche da Aristotele (384–322 a.C.), dalle combinazioni di queste radici o principi traevano origine sia la materia sia le sue trasformazioni.
Democrito (468–370 a.C.) sosteneva che la materia fosse costituita da entità molto piccole e non ulteriormente divisibili, dette atomi. Dai movimenti e dagli urti reciproci di tali particelle traevano origine tutte le trasformazioni ed i fenomeni visibili.
Lucrezio (94–50 a.C.) nel "De rerum natura" mostrava di essere fautore della teoria atomistica, mentre Paracelso (1493–1541) dichiarava di condividere la teoria aristotelica.
A sostegno di queste teorie filosofiche venivano portate delle "prove" che erano soltanto descrizioni qualitative e

soggettive di osservazioni. In realtà, solo con l'introduzione della sperimentazione scientifica e l'uso di apparecchiature che permettono di ottenere risultati quantitativi e riproducibili, è possibile verificare la bontà di una teoria rispetto ad un'altra. Tale modo di procedere sta alla base del cosiddetto "metodo scientifico", l'unico che permette la verifica di ipotesi o idee mediante risultati che sono oggettivi perché ottenuti sperimentalmente.
In questo capitolo verranno esposte quelle che sono oggi conosciute come "leggi ponderali della Chimica" e che hanno permesso l'affermazione definitiva della teoria atomica della materia.

1.1 Legge della costanza delle masse o di Lavoisier

Antoine Lavoisier (1743 - 1794)

A.L. Lavoisier (1743–1794) fu uno degli studiosi piu convinti dell'introduzione del metodo scientifico nello studio dei fenomeni chimici. Egli cercò di evitare ogni deduzione soggettiva nell'analisi dei suoi risultati sperimentali ed in un passo del suo "Trattato elementare di Chimica" si trova scritto: "*...mi sono dato come legge di procedere sempre dal noto all'ignoto, di non fare alcuna deduzione che non sgorgasse direttamente dagli esperimenti e dalla osservazione,...di non colmare mai il silenzio dei fatti in affrettate conclusioni.*" Lavoisier, grazie al suo lavoro pionieristico, puo essere considerato "padre" della Chimica

moderna intesa come disciplina scientifica, in cui l'avanzamento della conoscenza è basato esclusivamente su fatti sperimentali interpretabili e riproducibili.

Le reazioni chimiche comportano variazioni notevoli delle proprietà delle sostanze reagenti, per cui se una sostanza A si trasforma in B, la massa di B è maggiore, minore o uguale di quella di A? *Lavoisier, riuscì a dimostrare che la massa totale delle sostanze reagenti coinvolte in una trasformazione chimica è uguale alla massa totale delle sostanze prodotte per effetto di quella trasformazione, cioè in natura nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma.*

Se, per esempio, in un recipiente ermeticamente chiuso si fanno reagire 50,0 g di rame e 25,0 g di zolfo, si trova che la massa finale dopo tale reazione non cambia. La reazione puo essere così scritta:

$$Cu + S \longrightarrow CuS$$

e precisamente si osserva che da 50,0 g di rame e 25,0 g di zolfo si formano 75,0 g di CuS (solfuro di rame).

1.2 Legge delle proporzioni definite o di Proust

Una delle questioni più dibattute alla fine del XVIII secolo era la seguente: se abbiamo un composto, formato da atomi di elementi diversi, la composizione ponderale e quindi il rapporto di combinazione tra gli atomi di questi elementi diversi è sempre la stessa oppure no?

Proust (1754–1826) dimostrò con una serie di esperimenti controllati e riproducibili che un **composto è caratterizzato dall'avere rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti**.

Se, per esempio, consideriamo 100,0 g di ossido di rame (CuO), troveremo che essi contengono 79,8 g di rame e 20,2 g di ossigeno. Questo rapporto tra le masse di rame e ossigeno è sempre lo stesso qualunque sia il metodo di preparazione o la provenienza del composto, per cui se si fanno reagire esattamente 79,8 g di rame e 20,2 g di ossigeno, si otterranno 100,0 g di ossido di rame.

Ovviamente facendo reagire 79,8 g di rame con 30,2 g di ossigeno otterremo sempre 100,0 g di CuO perché 30,2 – 20,2 = 10,0 g di ossigeno sono in eccesso.

- Personalizzazioni

1.3 Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple

Le leggi di Lavoisier e di Proust permisero a J. Dalton (1766–1844) di proporre un modello sulla natura della materia basato sui seguenti postulati:

John Dalton (1766 - 1844)

1) La materia è formata da particelle piccolissime e indivisibili chiamate **atomi**;

2) gli atomi di uno stesso elemento sono tutti uguali tra di loro;

3) gli atomi di elementi diversi hanno masse differenti;

4) le reazioni chimiche consistono nella separazione e ricombinazione di atomi, ma nessun atomo di un elemento si trasforma nell'atomo di un altro elemento;

5) gli atomi si combinano tra di loro secondo rapporti definiti e costanti, espressi da numeri interi.

Secondo la teoria di Dalton, prendere una data massa di rame (Cu) e di zolfo (S) equivale a considerare un numero definito di atomi delle due specie. Quando questi due elementi reagiscono, il numero degli atomi non cambia e quindi la massa degli atomi del prodotto (CuS) risulterà uguale alla somma delle masse degli atomi dei reagenti.

Nei composti il rapporto in peso tra gli elementi costituenti è fisso poiché la massa degli atomi è costante ed essi, essendo indivisibili, entrano per intero nelle varie combinazioni.

Se due elementi reagiscono per dare origine a piu composti, essi si combinano secondo rapporti ponderali diversi. In particolare, **se un elemento A reagisce con un elemento B formando una serie di composti, le masse di A nei vari composti che reagiscono con una massa fissa di B, stanno tra di loro secondo numeri interi, generalmente piccoli**. Questo enunciato è l'espressione della legge delle proporzioni multiple in peso, nota anche come legge di Dalton.

Consideriamo per esempio gli elementi azoto ed ossigeno: essi formano una serie di composti e precisamente N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 e N_2O_5. In Tabella 1.1 vengono riportate le quantità di ossigeno che reagiscono con una quantità fissa di azoto.

TABELLA 1.1 Illustrazione della legge di Dalton

Composti	Elementi			
	a) azoto	b) ossigeno	c) azoto	d) ossigeno
N_2O	28	16	14	8
NO	14	16	14	16
N_2O_3	28	48	14	24
NO_2	14	32	14	32
N_2O_5	28	80	14	40

a) e b) grammi di azoto ed ossigeno nei vari composti;
c) quantità fissa in grammi di azoto;
d) quantita di ossigeno che reagiscono con la quantità fissa di azoto.

Come si può osservare tali quantità stanno tra di loro secondo i rapporti 8: 16: 24: 32: 40, cioè secondo i numeri interi piccoli 1: 2: 3: 4: 5.

Anche questa legge trova una spiegazione plausibile nei postulati della teoria atomica di Dalton. Infatti la quantità fissa di azoto rappresenta un numero fisso di "atomi", mentre le quantità di ossigeno intere e variabili nei vari composti indicano che gli atomi delle due specie reagiscono secondo rapporti interi di 1: 1, 1: 2, 1: 3 e così via.
Un'applicazione numerica della legge di Dalton si trova nell'Esempio 1.1.

ESEMPIO 1.1

Il cromo (Cr) forma con il cloro (Cl) due composti (cloruri) in cui il cromo ha le seguenti percentuali in peso: 43,0% e 33,5%. Dimostrare che questi composti seguono la legge delle proporzioni multiple.

Dobbiamo provare che le quantità di cloro che nei due composti reagiscono con una quantità fissa di Cr (per es. 1,0 g), stanno tra di loro come numeri interi. Indichiamo i due composti come Cr_aCl_b e Cr_cCl_d e scriviamo le loro percentuali in peso:

Cr_aCl_b		Cr_cCl_d	
43,0	57,0	33,5	66,5

Si possono allora scrivere le seguenti proporzioni:

$$43{,}0\ g : 57{,}0\ g = 1{,}0\ g : x$$
$$33{,}5\ g : 66{,}5\ g = 1{,}0\ g : y$$

e dove x e y sono le quantita di cloro che reagiscono con 1,0 g di cromo nei due composti. Risolvendo si ha:

$$x = 1{,}3\ g \qquad e \qquad y = 2{,}0\ g.$$

Se dividiamo 1,3 e 2,0 per 1,3 possiamo scrivere:

$$x : y = \frac{1,3}{1,3} : \frac{2,0}{1,3} = 1 : 1,5$$

o ciò che è lo stesso: x : y = 2: 3
e cioè le quantità di cloro che reagiscono con 1,0 g di cromo nei due composti stanno tra di loro come 2 : 3. La legge delle proporzioni multiple è quindi dimostrata. In particolare le formule dei due composti sono rispettivamente $CrCl_2$ e $CrCl_3$.

INSERTO 1.1

Esistono dei composti che non seguono la legge di Dalton delle proporzioni multiple e vengono chiamati **non–daltonidi** *o* **berthollidi** *in onore di C.L. Berthollet (1748–1822), il quale affermava che la composizione di una sostanza può essere cambiata variando le quantità degli elementi che reagiscono tra di loro. I berthollidi sono di solito composti intermetallici oppure ossidi o solfuri: per esempio l'ossido di ferro può avere composizione variabile tra FeO e Fe_3O_4, cioè il rapporto tra il numero di atomi di ferro e quello degli atomi di ossigeno può assumere tutti i valori compresi tra 1 e 3/4. Proust dimostrò che tali composti non avevano infinite possibilità di composizioni intermedie ma erano piuttosto delle miscele di composti aventi ognuno delle proporzioni definite. In alcuni casi è tuttavia impossibile ottenere dei composti daltonidi.*

1.4 Determinazione dei pesi atomici: legge di Gay–Lussac, principio di Avogadro, regola di Cannizzaro

Sebbene la teoria atomica di Dalton riuscisse a spiegare le leggi d combinazioni chimiche, ancora molte questioni restavano ape C'era per esempio ambiguità nel concetto di atomo, distinto da qu di molecola: per Dalton la molecola (o "atomo composto") era l'en che si formava per reazione di due o piu atomi di *elementi diver* non veniva preso in considerazione il fatto che anche atomi ug possono unirsi per formare delle molecole.

Nella prima metà del XIX secolo lo sforzo maggiore degli studiosi fu indirizzato verso la determinazione dei pesi atomici degli elementi e delle formule dei vari composti. Per quanto riguarda il peso atomico, bisogna chiarire che non si trattava di determinare il peso di un *singolo atomo* poiché era già noto anche a quel tempo che le dimensioni di un atomo, e quindi anche la sua massa, erano microscopicamente piccole trattava quindi di trovare un metodo per confrontare la massa di elevatissimo numero di particelle di un dato elemento con lo ste numero di particelle di un altro elemento: si sarebbe in questo m

Amedeo Avogadr (1776 - 1856)

ottenuta una scala di pesi atomici relativi rapportati tutti ad u stesso elemento di riferimento.
I pesi atomici non possono essere dedotti dalle leggi d combinazioni chimiche perché queste forniscono solo rapp ponderali e in base ad esse si possono ricavare pesi che poss essere multipli o sottomultipli dei pesi atomici. Per esempio seco Dalton la formula dell'acqua era HO poiché egli riteneva che molecola di tale composto contenesse solo un atomo di ciascuno due elementi. In base a questa formula si arrivava alla conclusi errata che il peso atomico dell'ossigeno era 8 se riferito a qu dell'idrogeno posto uguale ad 1, poiché nell'acqua sono contenuti c grammi di ossigeno per ogni grammo di idrogeno.
Il problema di ricavare le formule vere e quindi i pesi atomici dei v elementi venne risolto grazie agli studi sui rapporti ponderali t volumi delle sostanze gassose.
Gay–Lussac (1778–1850), misurando in condizioni di temperatur pressione costanti i volumi di gas che reagivano tra di loro, trovò le relazioni tra i volumi delle varie sostanze erano analoghe rapporti di combinazione tra le sostanze stesse:

1 volume di idrogeno + 1 volume di cloro = 2 volumi di cloruro di idroge

2 volumi di idrogeno + 1 volume di ossigeno = 2 volumi di acqua

3 volumi di idrogeno + 1 volume di azoto = 2 volumi di ammoniaca

Questi risultati furono espressi nella legge dei rapporti multipli volume che porta il suo nome: **nelle reazioni tra sostan gassose i volumi dei reagenti e dei prodotti, misurati ne stesse condizioni di temperatura e di pressione, stanno tra loro in rapporti di numeri interi e semplici.**

Il fatto che i gas reagissero secondo numeri piccoli ed interi era u conferma della teoria atomica, ma questi risultati furono criti proprio da Dalton. Infatti era noto sperimentalmente che la den (rapporto massa/volume) del vapor d'acqua era minore della den dell'ossigeno, mentre scrivendo la formula dell'acqua come HO (I O → HO), la densità dell'acqua doveva essere necessariame maggiore di quella dell'ossigeno.

L'interpretazione corretta dei risultati di Gay–Lussac si ebbe gra all'ipotesi avanzata nel 1811 da **L.R.A. Avogadro** (1776–18 secondo la quale **volumi uguali di gas, misurati nelle ste condizioni di temperatura e pressione, contengono lo ste numero di particelle**. Ciò significa che le particelle degli eleme gassosi possono essere poliatomiche (per esempio N_2, Cl_2, O_2 e seppure formate dall'unione di atomi uguali. Queste particelle so quindi anch'esse delle molecole, allo stesso modo degli "ato composti" di Dalton formati da elementi diversi.

L'ipotesi di Avogadro, nota oggi come Principio di Avogadro, risolv l'apparente contraddizione sulla densità dell'acqua (vedi Inserto 1.2 tramite l'equivalenza tra volumi di gas e molecole permetteva spiegare facilmente i rapporti ponderali che esistono nelle reazi gassose.

Se consideriamo per esempio la reazione di formazio dell'ammoniaca, il risultato di Gay–Lussac:

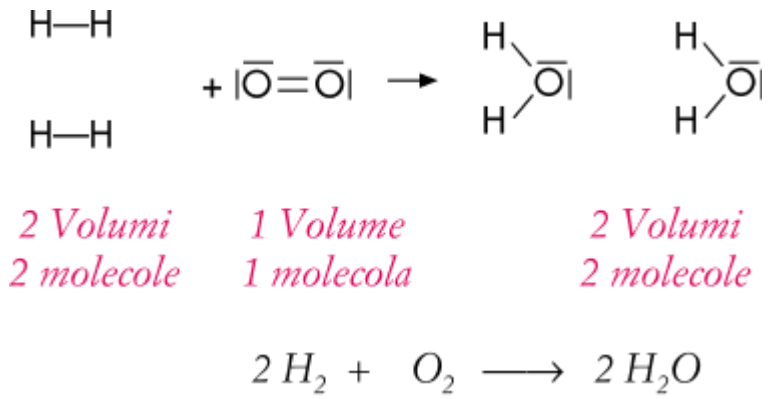
3 volumi di idrogeno + 1 volume di azoto ⟶ 2 volumi di ammonia

viene facilmente spiegato poiché da tre molecole biatomiche idrogeno ed una molecola biatomica di azoto si formano due molec di ammoniaca, costituite da un atomo di azoto e tre atomi idrogeno:

$$3\ H_2 + N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$$

INSERTO 1.2

La ragione per la quale la densità dell'ossigeno è maggiore di quella dell'acqua facilmente comprensibile alla luce del Principio di Avogadro: un certo volume d ossigeno contiene molecole biatomiche e solo un atomo di ossigeno fa parte di un molecola d'acqua. Lo schema seguente illustra questa situazione:



$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

Poiché due atomi, cioè una molecola di ossigeno, pesano più di una molecola di acqua si spiega perché la densità dell'ossigeno è maggiore di quella dell'acqua (pes molecolare dell'ossigeno = 32; peso molecolare dell'acqua = 18).

Sebbene fosse geniale, l'ipotesi di Avogadro non fu accettata per qu cinquant'anni. Solo nel 1858 S. Cannizzaro (1826–1910), avvalend della distinzione tra atomi e molecole, riuscì finalmente a risolv l'annosa questione riguardante la determinazione dei pesi aton degli elementi.

Cannizzaro prese in esame un certo numero di composti puri gass e determinò i pesi di un determinato volume di ciascuno di questi g misurati nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione. Poi secondo l'ipotesi di Avogadro nello stesso volume era contenut stesso numero di molecole, il rapporto tra i pesi dei volumi d

diverse sostanze doveva essere uguale al rapporto tra i p molecolari. Cannizzaro, considerando l'idrogeno come molec biatomica (alla quale attribuì peso molecolare 2), rapportò il peso ciascun volume di gas al peso di un eguale volume di idrogeno, e tal modo ottenne dei numeri puri che rappresentavano i p molecolari relativi dei singoli gas.

Successivamente Cannizzaro determinò la composizione centesim dei vari composti e dedusse le masse dei singoli elementi conten in una quantità pari al peso molecolare dei composti. Poiché u molecola doveva contenere un numero intero di atomi per ognu degli elementi costituenti, le masse dei vari elementi era ovviamente pari al loro peso atomico o ad un loro multiplo intero.

Questo concetto fu espresso nella cosiddetta "Legge degli atomi", che venne poi chiamata "Regola di Cannizzaro": **le varie quantità in peso di uno stesso elemento, contenute nelle molecole di sostanze diverse, sono tutte multipli di una stessa quantità, la quale deve ritenersi il peso atomico dell'elemento.**

Scegliendo la più piccola quantità in peso di ogni elemento contenuta nei pesi molecolari dei vari composti, fu possibile ottenere i pesi atomici relativi di quasi tutti gli elementi conosciuti.

L'esempio riportato nella Tabella 1.2 chiarisce la regola di Cannizzaro.

Stanislao Cannizzaro (1826 - 1910)

Gentile concessione del Dipartimento di Chimica Inorganica e Analitica dell'Università di Palermo.

TABELLA 1.2 Illustrazione della regola di Cannizzaro

Composto	Peso molecolare	Massa di ciascun elemento contenuta in una massa pari al peso molecolare			Formul
		C	H	Cl	
Metano	16	12	4		CH_4
Etano	30	24	6		C_2H_6
Benzene	78	72	6		C_6H_6
Cloroformio	119,5	12	1	106,5	$CHCl_3$
Cloruro di etile	64,5	24	5	35,5	C_2H_5C
Tetracloruro di carbonio	154	12		142	CCl_4
Peso atomico		12	1	35,5	

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

1.5 Scala dei pesi atomici

In valore assoluto la massa degli elementi (m_{ass}) oscilla tra 10^{-22} e 10^{-24} g. Per ovviare alla scomodità di lavorare con numeri così piccoli si è scelto di rapportare le masse assolute ad un valore di riferimento, introducendo il concetto di peso atomico relativo.

I valori dei pesi atomici relativi dipendono dal valore arbitrario attribuito all'elemento scelto come riferimento. La prima scala dei pesi atomici venne ottenuta scegliendo l'atomo di idrogeno come riferimento e considerando la sua massa uguale ad 1.

Successivamente, poiché quasi tutti gli elementi danno composti binari con l'ossigeno, il peso atomico venne determinato direttamente dai pesi di combinazione rispetto all'ossigeno, il cui peso atomico relativo all'idrogeno era pari a 15,99 e che fu arrotondato a 16,00: in questa scala il peso atomico dell'idrogeno era 1,008.

In realtà l'ossigeno naturale è una miscela di tre nuclidi isotopi (atomi dello stesso elemento che differiscono soltanto per il peso atomico, come si vedrà nel Capitolo 18) ${}^{16}_{8}O$, ${}^{17}_{8}O$ e ${}^{18}_{8}$, per cui la scala dei pesi atomici dei fisici, che si riferiva alla massa dell'isotopo ${}^{16}_{8}O$, risultava diversa da quella adoperata dai chimici, che era riferita alla massa media della miscela dei tre isotopi.

Nel 1961 si è convenuto di assumere come unico riferimento 1/12 della massa dell'isotopo del carbonio ${}^{12}_{6}C$, e a tale unità si è attribuito il nome di "**unità di massa atomica**" o **uma** ($1{,}6605389 \cdot 10^{-24}$ g).

Il **peso atomico relativo** (o **massa atomica relativa**), **pA**, rappresenta quindi un numero che indica quante volte il peso

dell'atomo di un elemento è maggiore rispetto ad 1/12 del peso del $^{12}_{6}C$.
Pertanto il peso atomico relativo è dato dalla seguente formula:

$$m_{rel} = \frac{m_{ass}}{1\ uma} = \frac{m_{ass}\ [g]}{1{,}6605389 \cdot 10^{-24}\ g}$$

Nonostante il termine "peso" non sia appropriato se riferito ad un numero puro, continueremo ad usarlo in seguito poiché il termine "*massa atomica relativa*" non è stato in pratica mai adottato.
Il peso atomico dei vari elementi è un peso medio poiché si riferisce alla miscela naturale degli isotopi di quell'elemento. Per la determinazione del peso atomico bisogna quindi tenere conto sia della massa dei suoi vari isotopi sia della percentuale secondo cui essi sono presenti in natura. Le considerazioni fatte precedentemente valgono anche per il **peso molecolare** (**o massa molecolare**), **mM**, che si può definire come la somma dei pesi atomici di tutti gli elementi che costituiscono la molecola, moltiplicati ciascuno per un numero che rappresenta quante volte l'atomo dell'elemento è presente nella molecola.
Oltre al "peso molecolare" si usa pure il termine "**peso formale**" o "**peso formula**", che ha lo stesso significato ma si adopera per quelle sostanze, come per esempio i sali, che non sono formate da molecole discrete ma da aggregati di ioni (vedi Capitolo 10).

ESEMPIO 1.2

Calcolare il peso molecolare del composto $CHCl_3$ sapendo che il peso atomico dell'idrogeno (H) è 1,008 uma, il peso atomico del carbonio (C) 12,01 uma e quello del cloro (Cl) è 35,45 uma.

Nel composto $CHCl_3$ sono presenti:
1 atomo di H con massa di 1,008 uma;
1 atomo di C con massa di 12,01 uma;
3 atomi di Cl aventi la massa di 3 • 35,45 = 106,4 uma.
Sommando le masse otteniamo:
1,008 + 12,01 + 106,4 = 119,4 uma
quindi il peso molecolare è 119,4 uma. Ciò indica che una molecola di $CHCl_3$ pesa 119,4 volte il valore della massa di una unità di massa atomica (uma).

1.6 Peso equivalente

Il **peso equivalente**, **pE**, o **peso di combinazione** di un eleme è la quantità in grammi di quell'elemento che reagisce con 1 gram di idrogeno.

Il concetto di peso equivalente è nato storicamente prima di quell peso atomico ed è basato sull'osservazione sperimentale fatta chimico tedesco J. Richter (1762–1807), che si può riassumere n seguente legge: **se due elementi reagiscono tra di loro, le ste quantità relative reagiscono con un terzo elemento**.

Nella Tabella 1.3 sono mostrati i rapporti in peso secondo cui alc elementi si combinano per formare dei composti.

TABELLA 1.3 Illustrazione della legge di Richter

Composti	Percentuale degli elementi in 100 g di composto		Rapporti in peso tra gli elementi
H_2O	11,12 g di idrogeno	88,88 g di ossigeno	1: 8
HCl	2,80 g di idrogeno	97,20 g di cloro	1: 35,45
NaCl	60,66 g di cloro	39,34 g di sodio	35,45: 23
Na_2O	25,81 g di ossigeno	74,19 g di sodio	8: 23
Cl_2O	18,41 g di ossigeno	81,59 g di cloro	8: 35,45

Come si può osservare, il rapporto 8/35,45 tra i pesi equivalent ossigeno e di cloro ottenuti dai composti H_2O e HCl, è identic quello trovato quando ossigeno e cloro reagiscono per formar composto Cl_2O. Lo stesso ragionamento vale anche per il so poiché il suo peso equivalente, pari a 23 g, si combina con 35,45 g cloro oppure con 8 g di ossigeno. Un equivalente di qualun elemento si combina sempre esattamente con un equivalente di altro elemento.

ll peso equivalente è un peso reale a differenza del peso atomic molecolare che sono dei numeri puri. Esso può essere definito an per elementi che non si combinano direttamente con l'idroge calcolando la quantità di essi che si unisce con un peso equivalent un altro elemento noto.
ll valore del peso equivalente dipende dal composto considerato, cui un dato elemento può avere più di un peso equivalente. consideriamo, ad esempio, il perossido d'idrogeno, H_2O_2, il p equivalente dell'ossigeno è 16 g. Il peso equivalente può coincid con il peso atomico espresso in grammi o esserne un sottomulti l'azoto ha peso equivalente 14 g in N_2O, 7 g in NO e 4,67 g in N_2O_3
Il peso equivalente di un composto si ottiene dalla somma dei p equivalenti degli elementi di cui esso è costituito:

$$pE(H_2O) = pE(H) + pE(O) = 1\ g + 8\ g = 9\ g$$

Nel seguito, il concetto di equivalente sarà spesso usato e ne vedre l'utilità (vedi Esempio 1.3).

ESEMPIO 1.3

Un campione di ossido di calcio, CaO, contiene 35,6 g di calcio e 14,2 g di ossigen Sapendo che il peso equivalente dell'ossigeno è 8,0 g, calcolare quello del calcio.
Per risolvere il problema, basta osservare che il rapporto tra i pesi di combinazione de due elementi è proporzionale al rapporto tra i rispettivi pesi equivalenti. Scriviamo l reazione formale tra Ca ed O come segue:

$$\underset{35{,}6\ g}{Ca} + \underset{14{,}2\ g}{O} \longrightarrow CaO$$

Possiamo quindi scrivere la seguente proporzione:

$$35{,}6\ g : 14{,}2\ g = x : 8{,}0\ g$$

dove x è il peso equivalente del Ca. Risolvendo si ha: x = 20,0 g.
Il peso equivalente del calcio in questo composto è quindi 20,0 g.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

1.7 La mole

Un concetto fondamentale in chimica è quello di **mole** (Figura 1.1) che rappresenta l'unità **SI** (Sistema Internazionale delle unità di misura) della quantità di sostanza (**mol**). Essa viene definita come **la quantità in grammi di una determinata sostanza che contiene un numero di particelle uguali al numero degli atomi presenti in 12,0000 g di** $^{12}_{6}C$,

Questo numero, uguale a **6,02 • 10^{23}**, viene chiamato **numero di Avogadro** e indicato con **N**. La mole rappresenta quindi la massa in grammi di qualsiasi sostanza che contiene un numero di Avogadro di quelle entità (atomi, ioni, molecole, elettroni) di cui è formata la sostanza in questione.

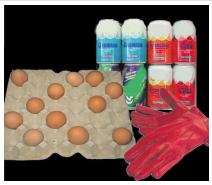


FIGURA 1.1 Molte cose attorno a noi sono misurate secondo certe unità. Ad esempio, abbiamo un paio di guanti, una confezione da otto di una bibita o una dozzina di uova. Anche le sostanze chimiche sono misurate secondo una certa unità: l'unità è la mole.

Così, per esempio, una mole di elettroni è quella quantità in grammi che contiene 6,02 • 10^{23} elettroni. Come vedremo nel prossimo capitolo, un elettrone "pesa" 9,1 • 10^{-28} g, per cui una mole di elettroni peserà: (9,1 • 10^{-28} g/elettrone) • (6,02 • 10^{23} elettroni) = 5,48 • 10^{-4} g.

Per evitare ambiguità è necessario specificare sempre la natura della sostanza. Per esempio, la dizione "una mole di ossigeno" non è chiara, perché si può intendere sia una mole di atomi di ossigeno sia una mole di molecole di ossigeno. Nel primo caso la mole pesa 16 g, nel

secondo 32 g. Così una mole di atomi di azoto pesa 14 g, mentre una mole di molecole di azoto pesa 28 g.

ESEMPIO 1.4

Un campione di CO_2 pesa 10,0 g. Calcolare: a) le moli di CO_2, le moli di C e le moli di atomi di ossigeno; b) il numero di molecole di CO_2, di atomi di C e di atomi di ossigeno.

Il peso molecolare di CO_2 è 44, quindi 1 mole pesa 44 g.

a) Si può impostare la seguente proporzione:

1,0 mol : 44 g = x : 10 g

dove x rappresenta il numero di moli di CO_2. Risolvendo si ha:

$$x = \frac{(10{,}0\ \text{g}) \cdot (1{,}0\ \text{mol})}{(44\ \text{g})} = 0{,}23\ \text{mol.}$$

Quindi le moli di CO_2 in 10,0 g sono 0,23 e, tene4ndo conto del rapporto tra gli elementi che costituiscono la molecola di CO_2, si ricava:

moli di C = moli di CO_2 = 0,23 mol;

moli di O = 2• (moli di CO_2) = 2• (0,23 mol) = 0,46 mol;

b) Per ottenere il numero di molecole di CO_2 si moltiplicano le moli per il numero di Avogadro:

(0,23 mol) • (6,02 • 10^{23} molecole/mol)= 1,4 • 10^{23} molecole;

Analogamente, moltiplicando il numero di moli di atomi di carbonio e di ossigeno per il numero di Avogadro, si ottiene il numero degli atomi di carbonio e di ossigeno contenuti in 10,0 g di CO_2.

atomi di C= (0,23) • (6,02 • 10^{23} atomi/mol) = 1,4 • 10^{23} atomi;

atomi di O = (0,46 mol) • (6,02 • 10^{23} atomi/mol) = 2,8 • 10^{23} atomi.

Per quanto riguarda gli atomi o le molecole, la mole rappresenta il peso atomico o il peso molecolare espresso in grammi. La massa

della mole viene anche chiamata **massa molare** (**mM**) e viene espressa in $g \cdot mol^{-1}$.

Una mole di uma pesa esattamente 1 g e contiene $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi e, pertanto, un atomo costituito da 1 uma peserà: (1 g/mol)/$6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi/mol = $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g/atomo.

Una mole di sodio (Na), il cui atomo è costituito da 23 uma, avrà una massa molare pari a:

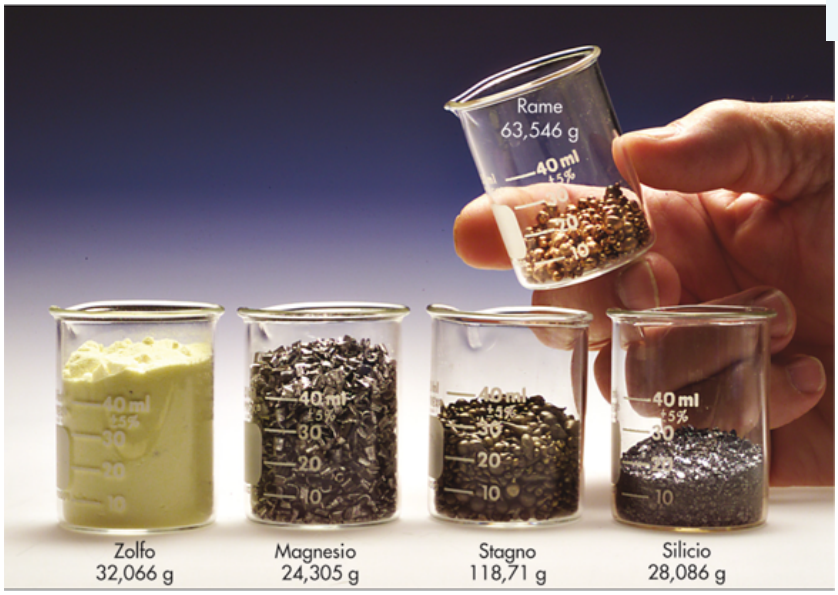
$$(23)(1{,}66 \cdot 10^{-24}\ g/atomo)(6{,}02 \cdot 10^{23}\ atomi/mol) = 23\ g \cdot mol^{-1}.$$

Una mole di acido borico (H_3BO_3) è costituita da 3 moli di atomi di idrogeno, 1 mole di atomi di boro e 3 moli di atomi di ossigeno o ciò che è lo stesso da 3N atomi di idrogeno, N atomi di boro e 3N atomi di ossigeno, dove N è il numero di Avogadro. Poiché il peso molecolare dell'acido borico è 61,8 uma, la sua massa molare sarà uguale a 61,8 $g \cdot mol^{-1}$.

Una mole di acido borico (H_3BO_3) è costituita da 3 moli di atomi di idrogeno, 1 mole di atomi di boro e 3 moli di atomi di ossigeno o ciò che è lo stesso da 3N atomi di idrogeno, N atomi di boro e 3N atomi di ossigeno, dove N è il numero di Avogadro. Poiché il peso molecolare dell'acido borico è 61,8 uma, la sua massa molare sarà uguale a 61,8 $g \cdot mol^{-1}$.

La Figura 1.2 rappresenta le masse delle moli di alcuni elementi.

FIGURA 1.2



- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

1.8 Formule chimiche

La formula che esprime i rapporti tra i numeri di atomi dei diversi elementi presenti nella molecola di una certa sostanza è chiamata **formula minima** o **empirica**. In tale formula, non soltanto sono riportati i rapporti tra il numero dei diversi atomi, ma tali rapporti sono espressi usando i numeri interi più piccoli possibili. Ad esempio, la formula empirica dell'acido ossalico è HCO_2 ed esprime, con coefficienti interi e minimi, il fatto che nella molecola della sostanza il numero di atomi di idrogeno, carbonio ed ossigeno stanno nei rapporti 1 : 1 : 2. Non sarebbero corrette, ad esempio, le formule $H_4C_4O_8$ o $H_{0,5}C_{0,5}O$. Infatti nella prima pur essendo rispettati i rapporti tra gli atomi, questi non sono i più piccoli possibili; nella seconda invece sono presenti numeri non interi.

La **formula molecolare** invece esprime il numero di atomi dei diversi elementi realmente contenuti in una molecola della sostanza considerata e risulta eguale alla formula minima o ad un suo multiplo. Ad esempio per il benzene la formula minima è CH, mentre la formula molecolare è un suo multiplo, C_6H_6, ed esprime il fatto che in ogni molecola di benzene sono presenti 6 atomi di carbonio e 6 atomi di idrogeno. Per l'acido ossalico, visto sopra, la formula molecolare è $H_2C_2O_4$.

ESEMPIO 1.5

Per decomposizione di 6,72 g di solfuro di titanio si sono ottenuti 2,88 g di titanio. Calcolare a) il peso di Ti per grammo di zolfo; b) il peso di Ti per mole di S; c) le

moli di Ti per mole di S; d) la formula minima del composto.

a) 6,72 g di solfuro di titanio contengono 2,88 g di Ti e 6,72 – 2,88 = 3,84 g di S, si può allora scrivere che 3,84 : 2,88 = 1 : x da cui x = 2,88/3,84 = 0,75 g di Ti per 1 g di S;

b) calcoliamo il numero di moli corrispondenti a 3,84 g di zolfo: 3,84 g/32 g · mol^{-1} = 0,12 moli di S; allora si può scrivere che 0,12 : 2,88 = 1 : x da cui x = 2,88/0,12 = 24 g di Ti per 1 mole di S;

c) calcoliamo il numero di moli di titanio corrispondenti a 2,88 g: 2,88 g/47,9 g · mol^{-1} = 0,06 moli di Ti; allora si può scrivere che 0,12 : 0,06 = 1 : x da cui x = 0,50 moli di Ti per mole di S;

d) per avere la formula minima è necessario trovare i rapporti atomici tra Ti e S: 0,06 moli di Ti/0,12 moli di S o atomi di Ti/atomi di S = $^1/_2$; quindi la formula minima è TiS_2.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

1.9 Calcoli stechiometrici

ll calcolo delle quantità di sostanze consumate o prodotte in u reazione chimica è chiamato stechiometria (dal greco *στοιχε* "elemento", e με′τρημα "misura").

I rapporti ponderali tra le varie sostanze sono espressi dalle equazi chimiche che danno delle descrizioni qualitative e quantitative processi chimici. La reazione:

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

indica che 1 molecola di azoto reagisce con 3 molecole di idrogeno dare 2 molecole di ammoniaca. I numeri 1, 3 e 2, che rappresentan numero di molecole delle varie sostanze che prendono parte reazione, prendono il nome di coefficienti stechiometrici.

Ovviamente gli stessi rapporti che intercorrono tra le sostanz livello microscopico, sono validi a livello macroscopico. 100 molec di azoto reagiranno con 300 molecole di idrogeno per dare 2 molecole di ammoniaca e, in particolare, se consideriamo 6,02 • 1 molecole di azoto occorreranno 3 • (6,02 • 10^{23}) molecole di idrog per ottenere 2 • (6,02 • 10^{23}) molecole di ammoniaca. Poiché numero di Avogadro di sostanza corrisponde ad una mole, significa che 1 mole di azoto reagisce con 3 moli di idrogeno per d 2 moli di ammoniaca.

Conoscendo i pesi atomici di idrogeno (1 uma) e azoto (14 uma possibile ottenere le relazioni tra le masse delle varie sostanze:

$$\begin{array}{ccccc} N_2 & + & 3\,H_2 & \longrightarrow & 2\,NH_3 \\ 1\text{ mol} & & 3\text{ mol} & & 2\text{ mol} \\ 28\text{ g} & & 3 \cdot 2\text{ g} & & 2 \cdot 17\text{ g} \end{array}$$

In accordo con la legge di Lavoisier, la massa totale delle sosta reagenti (28+6)g è uguale alla massa della sostanza prodotta, 34 g. Per eseguire i calcoli stechiometrici è utile trasformare la quantità grammi di una sostanza in numero di moli (**n**). Per far quest sufficiente dividere il peso in grammi della sostanza per il peso di u mole:

$$n(\text{mol}) = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})}$$

Ovviamente, tramite le relazioni inverse, è possibile ottener grammi di una sostanza, conoscendo il numero di moli e il peso una mole, o il peso di una mole di sostanza, essendo noti i grammi numero delle moli:

$$mM\ (g \bullet mol^{-1}) = \frac{m(g)}{n(\text{mol})}$$

Gli Esempi 1.6 e 1.7 illustrano l'utilità di ragionare in termini di mo

ESEMPIO 1.6

Per riduzione con idrogeno di un campione di CuO si formano 24,8 g di Cu. Calcolare grammi di CuO contenuti nel campione, sapendo che il peso atomico del rame è 63,5 quello dell'ossigeno è 16.

La reazione di riduzione del CuO con H_2 è la seguente:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Dall'equazione della reazione si ricava che i rapporti molari tra Cu e CuO sono di 1:1 Calcoliamo il numero di moli di Cu corrispondenti a 24,8 g:

$$n_{Cu} = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})} = \frac{24{,}8\ g}{63{,}5\ g \bullet mol^{-1}} = 0{,}39\ mol$$

Le moli di CuO necessarie sono uguali a quelle di Cu, cioè 0,39. Per calcolare i gramm di CuO basta moltiplicare questo numero di moli per il peso della sua mole:

mM di CuO = pA di Cu + pA di O = (63,5+16)g • mol^{-1} = 79,5 g • mol^{-1};

g di CuO = (0,39 mol) • (79,5 g • mol^{-1}) = 31 g.

ESEMPIO 1.7

Calcolare le moli e i grammi di Al_2S_3 che si formano quando si fanno reagire 6,0 mo di Al con 10,0 mol di S.

La reazione tra Al e S per la formazione di Al_2S_3 è la seguente:

	$2\ Al$	$+$	$3\ S$	$\longrightarrow$	Al_2S_3
moli iniziali	6,0		10,0		
moli reagite	6,0		$\frac{3}{2} \cdot 6{,}0 = 9{,}0$		
moli rimaste e moli formate	—		$10{,}0 - 9{,}0 = 1{,}0$		$\frac{1}{2} \cdot 6{,}0 = 3{,}$

I rapporti stechiometrici tra le varie sostanze mostrano che il numero di moli format di Al_2S_3 è la metà del numero di moli iniziali di Al, quindi 3,0. Il peso formula di Al_2S è 150 uma, per cui i grammi relativi sono:

(3,0 mol) • (150 g • mol^{-1}) = 450 g

Nell'Esempio 1.7 a fine reazione si nota che le sei moli iniziali di hanno reagito completamente, mentre quelle di S no. Il reagente durante la reazione non si consuma del tutto, viene detto **reagen in eccesso** e le sue moli residue rappresentano proprio l'ecces L'altro reagente che si consuma completamente è detto **reagente**

difetto o **reagente limitante**. Nel nostro esempio l'alluminio reagente in difetto e lo zolfo quello in eccesso.
Bisogna osservare, inoltre, che il decorso di una reazione no sempre completo e che tutti i reagenti non sempre si trasformano prodotti a causa di reazioni secondarie.
In entrambi i casi le quantità dei prodotti ottenuti risultano infer alle quantità teoriche (stechiometriche) ottenute in base stechiometria della reazione.
Si definisce **resa** o **rendimento percentuale (r)** di una reazi chimica il rapporto moltiplicato 100 tra la quantità di prod effettivamente ottenuto (Q_e), e la quantità di prodotto che otterebbe se la reazione avvenisse in modo completo (Q_t):

$$r = \frac{Q_e}{Q_t} \cdot 100$$

Il calcolo della resa può essere fatto indifferentemente riportand quantità in grammi o in moli.

ESEMPIO 1.8

Facendo reagire l'acido acetico CH_3COOH con l'alcol amilico $C_5H_{11}OH$ (mM = 80, g/mol) si ottiene l'acetato di amile, $CH_3COOC_5H_{11}$ (mM = 130,2 g/mol), un estere d un caratteristico odore di pere. La reazione chimica è la seguente:

$$CH_3COOH + C_5H_{11}OH \longrightarrow CH_3COOC_5H_{11} + H_2O$$

Mettendo a reagire 155 g di acido acetico al 96,5% con 240 g di alcol amilico si son ottenuti 280 g di estere. Determinare la quantità del reagente rimasto in ecceso e l resa percentuale della reazione.
Si calcola innanzitutto la quantità effettiva di acido acetico:

$$\text{g di } CH_3COOH = \frac{155 \text{ g} \cdot 96{,}5}{100} = 150 \text{ g}$$

ed il numero di moli:

$$\text{moli di } CH_3COOH = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})} = \frac{150}{60\ g \bullet mol^{-1}} = 2{,}50\ mol$$

$$\text{moli di } C_5H_{11}OH = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})} = \frac{240}{80{,}0\ g \bullet mol^{-1}} = 3{,}00\ mol$$

Dalla stechiometria della reazione si vede che una mole di CH_3COOH reagisce con un mole di $C_5H_{11}OH$; quindi, tenuto conto delle moli di sostanza messe a reagire, risult che il reagente limitante è CH_3COOH, mentre il reagente in eccesso $C_5H_{11}OH$ Pertanto la quantità di $C_5H_{11}OH$ rimasta in eccesso è:

$$\text{moli residue di } C_5H_{11}OH = (3{,}00 - 2{,}50)\ mol = 0{,}50\ mol$$

da cui g di $C_5H_{11}OH$ = (0,50 mol) (80,0 g • mol^{-1}) = 40.0 g
Si calcola ora la quantità teorica di $CH_3COOC_5H_{11}$. Dalla stechiometria della reazione tenuto conto che il reagente limitante è CH_3COOH, si desume che:

$$\text{mol di } CH_3COOC_5H_{11} = \text{mol di } CH_3COOH = 2{,}50\ mol$$

ovvero

$$Q_t = \text{g di } CH_3COOC_5H_{11} = (2{,}50\ mol) \bullet (130{,}2\ g \bullet mol^{-1}) = 325\ g$$

In conclusione si ha:

$$r = \frac{Qe}{Qt} \bullet 100 = \frac{280\ g \bullet 100}{325\ g} = 86{,}2\%$$

TABELLA 1.4 Pesi atomici medi riferiti alla massa del ^{12}C

Elemento	Simbolo	Num. atom.	Peso atomico
Afnio	Hf	72	178,49
Alluminio	Al	13	26,98
Americio*	Am	95	
Antimonio	Sb	51	121,75
Argento	Ag	47	107,87
Argon	Ar	18	39,95
Arsenico	As	33	74,922
Astato*	At	85	
Attinio*	Ac	89	
Azoto	N	7	14,01
Bario	Ba	56	137,33
Berillio	Be	4	9,01
Berkelio*	Bk	97	
Bismuto	Bi	83	208,98
Bohrio*	Bh	107	
Boro	B	5	10,81
Bromo	Br	35	79,90
Cadmio	Cd	48	112,41
Calcio	Ca	20	40,08
Californio*	Cf	98	
Carbonio	C	6	12,01
Cerio	Ce	58	140,12
Cesio	Cs	55	132,90
Cloro	Cl	17	35,45
Cobalto	Co	27	58,93
Cromo	Cr	24	51,99
Curio*	Cm	96	
Darmstadtio*	Ds	110	
Disprosio	Dy	66	162,50
Dubnio*	Db	105	
Einsteinio*	Es	99	
Elio	He	2	4,00
Erbio	Er	68	167,26
Europio	Eu	63	151,96
Fermio*	Fm	100	
Ferro	Fe	26	55,85
Fluoro	F	9	18,99
Fosforo	P	15	30,97
Francio*	Fr	87	
Gadolinio	Gd	64	157,25
Gallio	Ga	31	69,72
Germanio	Ge	32	72,59
Hassio*	Hs	108	
Idrogeno	H	1	1,01
Indio	In	49	114,82
Iodio	I	53	126,90
Iridio	Ir	77	192,22
Itterbio	Yb	70	173,04
Ittrio	Y	39	88,91
Kripton	Kr	36	83,80
Lantanio	La	57	138,91
Laurenzio*	Lr	103	
Litio	Li	3	6,94
Lutezio	Lu	71	174,97
Magnesio	Mg	12	24,30
Manganese	Mn	25	54,94
Meitnerio*	Mt	109	
Mendelevio*	Md	101	
Mercurio	Hg	80	200,59
Molibdeno	Mo	42	95,94
Neodimio	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,18
Neptunio*	Np	93	
Nichel	Ni	28	58,69
Niobio	Nb	41	92,91
Nobelio*	No	102	
Olmio	Ho	67	164,93
Oro	Au	79	196,97
Osmio	Os	76	190,21
Ossigeno	O	8	15,99
Palladio	Pd	46	106,42
Piombo	Pb	82	207,21
Platino	Pt	78	195,08
Plutonio*	Pu	94	
Polonio*	Po	84	
Potassio	K	19	39,09
Praseodimio	Pr	59	140,91
Promezio*	Pm	61	
Protattinio*	Pa	91	
Radio*	Ra	88	
Radon*	Rn	86	
Rame	Cu	29	63,55
Renio	Re	75	186,21
Rodio	Rh	45	102,90
Roentgenio*	Rg	111	
Rubidio	Rb	37	85,47
Rutenio	Ru	44	101,07
Rutherfordio*	Rf	104	
Samario	Sm	62	150,36
Scandio	Sc	21	44,95
Seaborgio*	Sg	106	
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,08
Sodio	Na	11	22,99
Stagno	Sn	50	118,69
Stronzio	Sr	38	87,62
Tallio	Tl	81	204,38
Tantalio	Ta	73	180,95
Tecneto*	Tc	43	
Tellurio	Te	52	127,60
Terbio	Tb	65	158,92
Titanio	Ti	22	47,88
Torio	Th	90	232,04
Tulio	Tm	69	168,93
Tungsteno	W	74	183,85
Uranio	U	92	238,03
Vanadio	V	23	50,94
Xenon	Xe	54	131,30
Zinco	Zn	30	65,38
Zirconio	Zr	40	91,22
Zolfo	S	16	32,06

* Di questi elementi non esistono nuclidi stabili.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

1.1 Piombo ed ossigeno formano tre composti diversi, in cui il piombo ha le seguenti percentuali in peso: 86,7, 90,7 e 92,8%. Con questi dati verificare se è rispettata la legge delle proporzioni multiple.

1.2 Un elemento X ha il peso atomico di 100 con la scala $^{12}_{6}C$. Se come uma si considera 1/10 anziché 1/12 del $^{12}_{6}C$, calcolare: a) il nuovo peso atomico dell'elemento X; b) dire se cambia il valore del numero di Avogadro.

1.3 Una sostanza, avente la formula Mg_2XO_4, ha peso molecolare 140,6. Sapendo che il peso atomico del Mg è 24,3 e quello dell'ossigeno 16, calcolare il peso atomico di X.

1.4 Dare le definizioni di peso atomico, molecolare, equivalente, di mole e di uma.

1.5 Un campione di calcio metallico puro del peso di 1,35 g viene trasformato quantitativamente in 1,88 g di CaO. Sapendo che il peso atomico dell'ossigeno è 16, calcolare il peso atomico del calcio.

1.6 Calcolare il peso equivalente di ciascun metallo nei seguenti ossidi: ZrO_2, TiO_2 e UO_2, sapendo che il peso equivalente dell'ossigeno è 8,0 g e che il peso atomico dello Zr è 91,22, del Ti è 47,9 e dell'U è 238,03.

1.7 È stato trovato che 15,21 g di argento si combinano con il bromo per formare 26,49 g di bromuro di argento. Sapendo che il peso equivalente dell'argento è 107,9 g, calcolare il peso equivalente del bromo.

1.8 Un campione di P_4O_{10} pesa 250 g. Conoscendo il peso atomico di P e di O, determinare: a) le moli di P_4O_{10} e le moli di

atomi di P e di O; b) il numero di molecole di P_4O_{10} ed il numero di atomi di P e di O.

1.9 Un campione è costituito da 0,15 moli di SO_2. Conoscendo i pesi atomici di S e di O, determinare: a) il peso di questo campione; b) il numero di atomi di S; c) il peso degli atomi di S.

1.10 In un recipiente sono contenute $1{,}0 \cdot 10^{23}$ molecole di NH_3. Determinare il numero di moli ed il peso di queste molecole, conoscendo i pesi atomici di azoto e di idrogeno (vedi Tabella 1.4).

1.11 Il manganese reagisce con l'ossigeno formando un ossido. Esattamente 31,1 g di Mn reagiscono con 13,6 g di ossigeno. Noti i pesi atomici di Mn ed O, calcolare:

a) i grammi di Mn che reagiscono con 1 g di ossigeno;

b) i grammi di Mn che reagiscono con 1 mole di atomi di ossigeno;

c) le moli di Mn che reagiscono con 1 mole di atomi di ossigeno;

d) la formula minima del composto.

1.12 Calcolare la formula minima e molecolare di un composto formato soltanto da C ed H, sapendo che per 1 g di H sono contenuti in questo composto 5,88 g di C e che il peso molecolare è 112.

1.13 Calcolare la formula minima e molecolare di un composto contenente C, H ed O nel rapporto di 1 g di C per 0,17 g di H e 0,89 g di O sapendo che il peso molecolare è 592.

1.14 Calcolare la formula minima e molecolare di un composto costituito per il 24,75 % da K, il 34,75 % da Mn e il 40,50 % da O sapendo che il suo peso molecolare è 158.

1.15 Calcolare la formula minima e molecolare di un composto costituito per il 2,04 % da H, il 32,65 % da S e il 65,31 % da O sapendo che il suo peso molecolare è 98.

1.16 Calcolare le moli e i grammi di H_2O che si formano quando 10 g di H_2 vengono messi a reagire con 10 g di O_2. Stabilire, inoltre, quale reagente è in eccesso e quale in difetto.

1.17 Il rame reagisce con lo zolfo per dare il solfuro di rame secondo la seguente reazione:

$$Cu + S \longrightarrow CuS$$

Quanti grammi di S devono reagire in presenza di un sicuro eccesso di Cu per ottenere 50 g di CuS?

1.18 Quanti grammi di sodio sono contenuti in 1 kg di Na_2SO_4?

1.19 1,63 g di un ossido di cromo contengono 1,12 g di cromo. Determinare la formula empirica dell'ossido.

1.20 Da 3,20 g di un ossido di ferro si ottennero 2,24 g di ferro metallico. Qual è la formula dell'ossido? Quante moli di ossido di ferro erano contenute nel campione iniziale?

1.21 Dopo riscaldamento di 0,3200 g di cromo in presenza di zolfo in un recipiente chiuso ed eliminazione dello zolfo non reagito, si ottennero 0,6162 g di un composto incognito. Determinare la formula empirica del composto formato.

1.22 Determinare la formula empirica di un composto che contiene 90,6% in peso di piombo ed il 9,4% di ossigeno.

1.23 0,2341 g di un metallo incognito di peso atomico uguale a circa 135 uma furono fatti reagire fino ad ottenere 0,2745 g di ossido. Determinare il peso atomico del metallo e la formula dell'ossido.

1.24 Calcolare il numero di molecole in: a) 26,00 g di H_2O; b) 12 mg di H_2S; c) 18,00 kg di NH_3.

1.25 Un campione contiene carbonio, idrogeno e ferro nelle seguenti proporzioni in peso 64,5%; 5,4%; 30,0%; determinare la

formula molecolare del composto noto che il suo peso molecolare è 186 uma.

1.26 L'amminoacido cisteina ha la seguente formula ($HSCH_2CH(NH_2)COOH$). Calcolare le percentuali degli elementi che lo costituiscono ed il peso di una mole.

1.27 L'eroina ha la seguente composizione: C 68,28%; H 6,37%; N 3,79%; O 21,66%. Calcolare la sua formula molecolare sapendo che il suo peso molecolare è uguale a 369,39 uma.

1.28 L'aspirina si produce industrialmente a partire da acido salicilico. La composizione dell'acido salicilico è la seguente: C 60,9%, H 4,4% e O 34,7%. Sapendo che il suo peso molecolare è uguale a 138 uma calcolare la sua formula molecolare.

1.29 L'aspartame è un dolcificante che può sostituire lo zucchero ed è utilizzato da pazienti diabetici. Sapendo che 1 mole di aspartame ($C_{14}H_{18}N_2O_5$) reagisce con 2 moli di acqua per dare 1 mole di metanolo (CH_3OH), 1 mole di acido aspartico ($C_4H_7NO_4$) e una mole di fenilalanina determinare la formula molecolare della fenilalanina.

1.30 Il triptofano è un amminoacido essenziale per la sintesi della melatonina, una molecola prodotta dalla ghiandola pineale che controlla il ciclo della veglia e del sonno. L'analisi elementare del triptofano ha dato i seguenti risultati:

$$C = 64{,}69\%;\ H = 5{,}87\%;\ N = 13{,}71\%;\ O = 15{,}73\%$$

Inoltre dalla combustione di 3 g di triptofano si sono ottenuti 7,11 g di CO_2. Calcolare la formula molecolare del triptofano.

1.31 Considerando la reazione da bilanciare:

$$NH_{3(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow N_2F_{4(g)} + HF_{(g)}$$

calcolare la resa percentuale della reazione, quando, in una prova di laboratorio, mettendo a reagire 5,00 g di ammoniaca e 20,00 g di fluoro, si sviluppano 13,5 L di fluoruro di idrogeno, misurati a 27°C e 1 atm.

1.32 Zolfo e zinco si combinano formando il solfuro di zinco, con un rapporto in massa zolfo : zinco = 1.00 : 2.04. Quanto solfuro di zinco si ottiene facendo reagire 9,12 g di zinco con 20 g di zolfo?

1.33 Dalla combustione di 4,38 mg di un composto di formula $C_xH_yN_z$ avente peso molecolare 162,2 g • mol^{-1}, si ottengono 11,9 mg di CO_2 e 3,41 mg di H_2O. Trovare la formula minima e molecolare del composto.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2 La struttura dell'atomo

Introduzione

Alla fine del XIX secolo le conoscenze acquisite nel campo della fisica e della chimica erano tali da poter permettere una conoscenza più approfondita sulla struttura dell'atomo. Le esperienze di Faraday (1791–1867) sull'elettrolisi avevano dimostrato in maniera inequivocabile la presenza nella materia di particelle cariche elettricamente. Di conseguenza, essendo l'atomo neutro, esso doveva contenere quantità uguali di particelle cariche positivamente e particelle cariche negativamente e quindi l'atomo, contrariamente a quanto pensava Dalton, doveva essere ulteriormente divisibile.

È importante osservare che essendo un singolo atomo di dimensioni estremamente piccole (la sua massa è dell'ordine di 10^{-24} g !), le particelle che lo compongono devono essere di dimensioni ancora più piccole. Ciò significa che sarà necessario un notevole sforzo di fantasia per "immaginare" la natura di queste particelle, non essendo la nostra esperienza adatta a percepire un mondo di queste dimensioni.

In questo capitolo saranno descritte le tappe più significative che hanno portato alla conoscenza delle particelle fondamentali che compongono l'atomo e saranno illustrati i tentativi che sono stati fatti per descriverne la

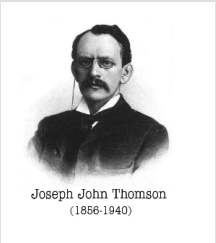
struttura. Vedremo che all'inizio del XX secolo le conoscenze della fisica, cosiddetta classica, non erano più sufficienti a poter descrivere in dettaglio le caratteristiche dell'atomo e fu necessario introdurre una nuova fisica che permise di descrivere il modello atomico come è oggi accettato.
È utile ricordare, comunque, che i modelli, a differenza delle leggi universali, sono spesso modificati o abbandonati dopo un certo tempo perché diventati obsoleti alla luce delle nuove scoperte scientifiche.

2.1 La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche

Come è noto le particelle principali che costituiscono l'atomo sono l'**elettrone**, il **protone** e il **neutrone**. Le conoscenze più importanti sulla natura e il comportamento degli elettroni provengono dagli studi sulla scarica dei gas. Tali esperimenti venivano effettuati in tubi di vetro riempiti di gas rarefatti all'interno dei quali veniva fatta avvenire una scarica elettrica tra due elettrodi metallici. In questi tubi si generavano dei raggi che furono chiamati "raggi catodici" poiché venivano emessi dal polo negativo (catodo) e si dirigevano verso il polo positivo (anodo). Tali raggi, che in realtà erano costituiti da un fascio di elettroni,

venivano deviati in presenza di campi elettrici o magnetici e la loro deflessione poteva essere visualizzata su uno schermo fluorescente.

J.J.Thomson (1856–1940) dimostrò che i raggi catodici erano carichi negativamente (applicando un campo elettrico venivano deviati verso l'elettrodo positivo) ed erano indipendenti dalla natura del gas contenuto nel tubo (erano il costituente comune di ogni tipo di sostanza). Thomson riuscì inoltre a determinare il rapporto carica/massa (e/m) dell'elettrone, sottoponendo i raggi catodici all'azione contemporanea di un campo elettrico e di un campo magnetico.


Joseph John Thomson
(1856-1940)

Come illustrato nella Figura 2.1, passando attraverso i fori dell'anodo e di una piastra metallica che funzionano da collimatori, un sottile fascio di raggi catodici si dirige verso il centro dello schermo senza subire alcuna deviazione. Applicando un campo magnetico uniforme perpendicolare alla direzione dei raggi, il fascio subisce una deflessione poiché su un elettrone di massa m e carica e, agisce una forza uguale ad Hev, dove H rappresenta l'intensità del campo magnetico e v la velocità dell'elettrone. In particolare l'elettrone percorre una traiettoria circolare con raggio di curvatura r che può essere misurato sperimentalmente dalla deviazione del punto luminoso sullo schermo.

La forza dovuta al campo magnetico deve essere pari alla forza centrifuga $m\frac{v^2}{r}$

per cui:

$$Hev = m\frac{v^2}{r}$$

Da tale equaglianza si può ricavare $\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$

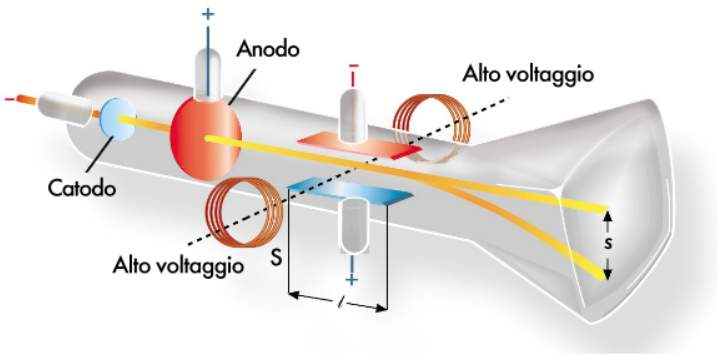


FIGURA
FIGURA 2.1
Schema dell'esperienza di Thomson. Il tubo di vetro contiene gas rarefatto

Essendo noti H ed r, per ricavare il rapporto e/m basta conoscere la velocità dell'elettrone, che si può determinare ricorrendo all'applicazione di un campo elettrico di intensità tale da bilanciare l'effetto del campo magnetico; in queste condizioni, ovviamente, non si avrà alcuna deviazione del fascio.
La forza dovuta al campo elettrico che agisce sull'elettrone è uguale ad Ee dove E rappresenta l'intensità del campo elettrico. Uguagliando le due espressioni relative alla forza elettrica e a quella magnetica, si avrà:

$$Hev = Ee$$

da cui si può ricavare:

$$v = \frac{E}{H}$$

Noto così il valore della velocità dell'elettrone, Thomson potè determinare il e rapporto $\frac{e}{m}$

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r}$$

Tale valore risultò uguale a $-1{,}76 \cdot 10^{11}$ (coulomb/kg).
Successivamente R.A. Millikan (1860–1953), con un esperimento relativamente semplice, riuscì a misurare con notevole accuratezza la carica dell'elettrone.
Come mostrato nella Figura 2.2, l'apparecchio usato da Millikan era costituito da una camera nella quale venivano nebulizzate delle goccioline d'olio che cadevano su due piastre metalliche, delle quali quella in alto aveva un piccolo foro. Tramite un piccolo telescopio era possibile osservare il moto di caduta verticale delle goccioline che passavano attraverso il foro. Se l'aria presente tra le piastre era ionizzata per azione di un fascio di raggi X, gli elettroni espulsi venivano catturati dalle goccioline d'olio che acquistavano così una carica elettrica negativa, pari a **ze**, dove z era un numero variabile di elettroni acquistati.
Le gocce d'olio, cadendo, raggiungevano una condizione di regime per cui la velocità rimaneva costante essendo la forza di gravità equilibrata dalla forza di attrito viscoso esercitata dall'aria sulla goccia. Misurando la velocità di caduta era possibile ricavare il volume delle varie gocce e risalire quindi alla loro massa conoscendo il valore della densità dell'olio.

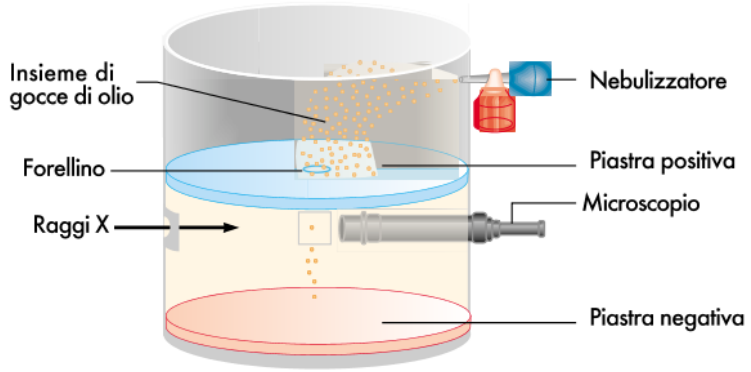


FIGURA 2.2 Schema dell'esperienza di Millikan.

Applicando una differenza di potenziale tra le due piastre, veniva creato un campo elettrico E la cui intensità era regolata in modo da ottenere l'equilibrio tra la forza gravitazionale **mg** e la forza elettrica **zeE**. In queste condizioni la goccia restava ferma e dal valore del campo elettrico necessario per arrestare la caduta della goccia era possibile determinare il valore della sua carica.
Osservando la caduta di molte gocce, Millikan ricavò una serie di valori della carica tutti multipli di $-1{,}6 \cdot 10^{-19}$ coulomb e assunse correttamente che questo valore doveva corrispondere alla carica di un singolo elettrone.
Essendo noto il rapporto e/m, determinato da Thomson, fu possibile così calcolare la massa dell'elettrone che risultò essere pari a $\mathbf{9 \cdot 10^{-31}}$ **kg**.
Poiché gli atomi erano elettricamente neutri, essi dovevano contenere anche particelle positive che annullavano la carica negativa degli elettroni. Con esperimenti eseguiti con tubi di scarica modificati e impiegando gas diversi, fu possibile misurare la massa e la carica degli atomi privati della carica negativa e in particolare dello ione positivo più semplice, ottenuto dalla ionizzazione dell'idrogeno, al quale fu dato il nome di **protone**. Il protone aveva, in valore assoluto, la stessa carica elettrica dell'elettrone e la sua massa risultò pari a $\mathbf{1{,}67 \cdot 10^{-27}}$ **kg**, cioè circa 1836 volte più grande di quella dell'elettrone.
La massa dell'atomo di idrogeno risultò all'incirca uguale alla massa del protone (essendo piccolissimo il contributo della massa dell'elettrone), ma per tutti gli altri elementi si trovò che la massa atomica era maggiore della somma delle masse dei rispettivi protoni ed elettroni. Questa differenza fu attribuita alla presenza nell'atomo di un altro tipo di particella, che fu scoperta nel 1932

da J. Chadwick e che fu chiamata **neutrone**. Tale particella risultò ovviamente priva di carica e con una massa quasi uguale a quella del protone (leggermente superiore).
Nella Tabella 2.1 vengono riportati i dati relativi alle masse e alle cariche dell'elettrone, del protone e del neutrone.

TABELLA 2.1 Caratteristiche delle particelle subatomiche

Particella	Massa uma	Massa g	Carica elettrica coulomb
Elettrone	0,000549	$9{,}1095 \cdot 10^{-28}$	$-1{,}6 \cdot 10^{-19}$
Protone	1,00728	$1{,}6726 \cdot 10^{-24}$	$+1{,}6 \cdot 10^{-19}$
Neutrone	1,00867	$1{,}6750 \cdot 10^{-24}$	0

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2.2 Modelli atomici di Thomson e di Rutherford

Dopo la scoperta dell'elettrone, Thomson propose un modello per interpretare la costituzione dell'atomo, secondo il quale esso era costituito da una sfera uniforme di cariche positive nella quale gli elettroni risultavano distribuiti come dei granelli di pepe entro una balla di cotone.

Tale modello si rivelò presto inadeguato in seguito ad alcuni esperimenti eseguiti da E. Rutherford (1871–1937) sul potere penetrante delle **particelle** α emesse da una sorgente radioattiva (vedi Capitolo 18). Come mostrato nella Figura 2.3, Rutherford indirizzò un fascio di particelle α (nuclei di He privi di elettroni, cioè particelle "molto pesanti", ciascuna dotata di due cariche positive) su una sottile lamina d'oro, e si accorse che, nonostante la maggior parte delle particelle mantenesse la traiettoria originale, alcune venivano fortemente deflesse o addirittura rimbalzavano indietro.

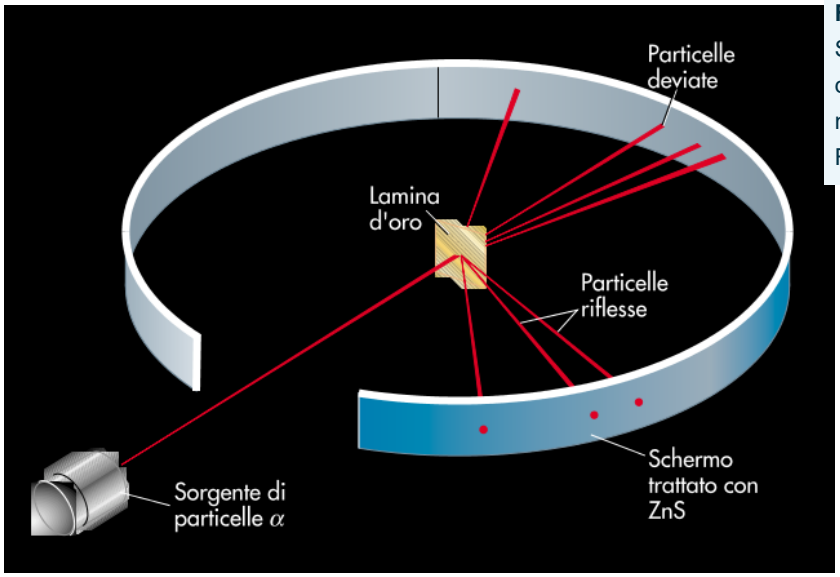


FIGURA 2.3 Schema dell'esperimento di Rutherford.

Questo risultato era inaspettato poiché secondo il modello di Thomson la massa e la carica dovevano essere distribuite uniformemente all'interno degli atomi del metallo. Rutherford nei suoi appunti di laboratorio scrisse che "era come se si sparasse con un cannone contro un foglio di carta ed il proiettile rimbalzando colpisse lo sperimentatore".

In base a questi risultati Rutherford giunse alla conclusione che l'atomo dovesse consistere di un "nucleo" carico positivamente in cui era concentrata tutta la massa e da elettroni posti esternamente al nucleo, in numero tale da bilanciare la carica positiva. Quando una particella α collideva con un elettrone, non si avevano significative variazioni di traiettoria poiché la particella positiva era molto più pesante di quella negativa.

Ernest Rutherford
(1871-1937)

Invece, le rare volte in cui le particelle α passavano in prossimità di uno dei nuclei, queste venivano deviate di angoli sensibili o

addirittura deflesse completamente se centravano in pieno il nucleo (Figura 2.4).

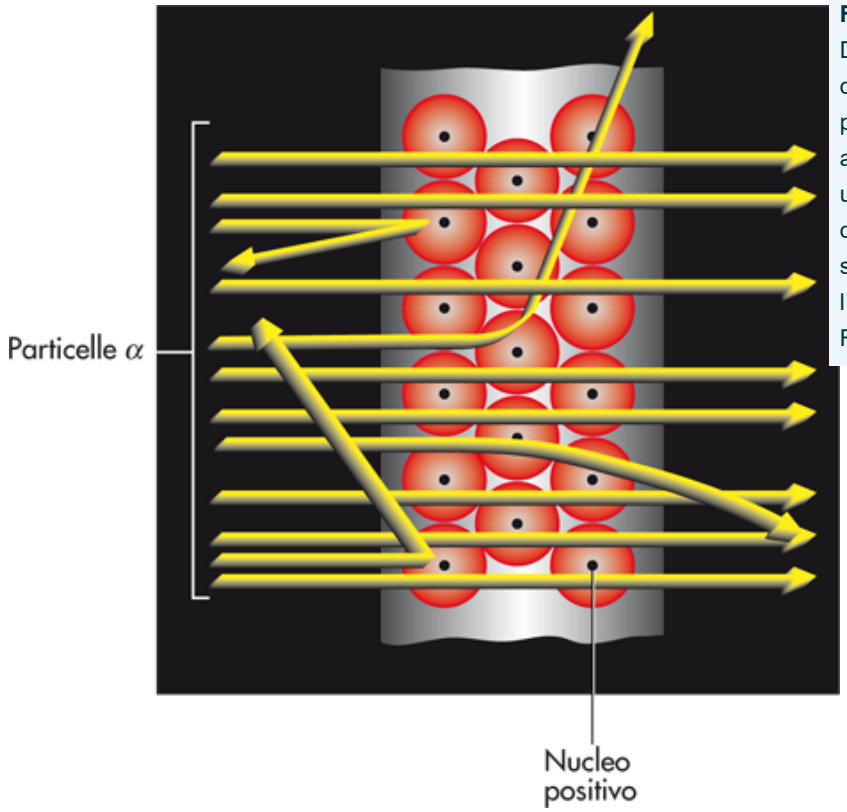


FIGURA 2.4 Diffusione delle particelle α attraverso una lamina d'oro secondo l'ipotesi di Rutherford.

Secondo Rutherford l'atomo era come un sistema planetario, con il nucleo al posto del sole e gli elettroni al posto dei pianeti. Un tale modello, tuttavia, rappresentava un atomo instabile. Infatti, secondo l'elettrodinamica classica, essendo l'elettrone dotato di carica, nella sua rotazione attorno al nucleo avrebbe dovuto continuamente dissipare energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche e quindi in brevissimo tempo cadere sul nucleo. Come vedremo nei prossimi paragrafi, per giustificare il comportamento dei sistemi microscopici occorrerà abbandonare le teorie della fisica classica e utilizzare i concetti della meccanica

quantistica che comincia a muovere i primi passi all'inizio del XX secolo.

È comunque utile sottolineare alcuni punti ricavati dal modello di Rutherford, poiché essi sono ancora validi e riguardano essenzialmente l'ordine di grandezza delle dimensioni del nucleo e dell'atomo.

Come schematizzato nella Figura 2.5, nel nucleo è contenuta praticamente tutta la massa dell'atomo, cioè i protoni ed i neutroni (questi ultimi furono solo previsti da Rutherford) e le sue dimensioni sono dell'ordine di 10^{-12} cm. All'esterno del nucleo vi sono gli elettroni che si trovano ad una distanza che è circa 10.000 volte più grande del raggio del nucleo stesso. Queste dimensioni, come si diceva nell'introduzione a questo capitolo, sono lontane dalla nostra percezione. Infatti, se immaginiamo ad esempio che il nucleo sia dell'ordine di 1 cm, in questo caso gli elettroni si troverebbero a circa 10.000 cm, cioè a 100 metri di distanza. Quindi, come si afferma con un'espressione un po' paradossale, l'atomo è "vuoto".

2.3 Numero atomico, numero di massa. Isotopi

Il numero di protoni presenti in un nucleo è chiamato **numero atomico** e viene indicato con la lettera **Z**. Poiché un atomo è elettricamente neutro, il numero dei protoni deve essere ovviamente uguale al numero degli elettroni.

Nel nucleo sono contenuti anche i neutroni per cui protoni e neutroni vengono genericamente chiamati **nucleoni**. Alla somma del numero dei protoni e dei neutroni è dato il nome di **numero di massa,** che si indica con la lettera **A**. La differenza **A–Z** rappresenta quindi il numero di neutroni contenuti nel nucleo. Quando si vuole mettere in evidenza il numero di massa ed il numero atomico di un particolare atomo X, si usa il simbolismo ${}^{A}_{Z}X$.

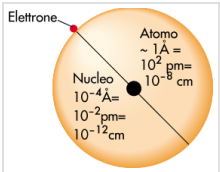


FIGURA 2.5 Schema delle dimensioni di un atomo.

Il comportamento chimico di un elemento è determinato dal suo numero atomico, cioè dal numero di elettroni e di protoni. È stato tuttavia osservato sperimentalmente che atomi di uno stesso elemento, pur avendo lo stesso numero di protoni, possono differire per il numero di neutroni. Questi atomi, che hanno lo stesso numero atomico ma diverso numero di massa, sono detti **isotopi** ed occupano lo stesso posto nel sistema periodico (vedi Capitolo 3). Per esempio, il boro naturale è costituito da una miscela di due diversi isotopi, il ${}^{10}_{5}B$ (19,78%), il cui peso atomico è 10,012 uma, e il ${}^{11}_{5}B$ (80,22%), il cui peso atomico è 11,009 uma.

L'esistenza dei vari isotopi può essere dimostrata mediante l'uso di uno strumento chiamato **spettrometro di massa** che viene schematizzato in Figura 2.6.
All'interno dello spettrometro, un filamento riscaldato elettricamente emette elettroni che producono la ionizzazione dell'elemento in esame presente sotto forma di gas.

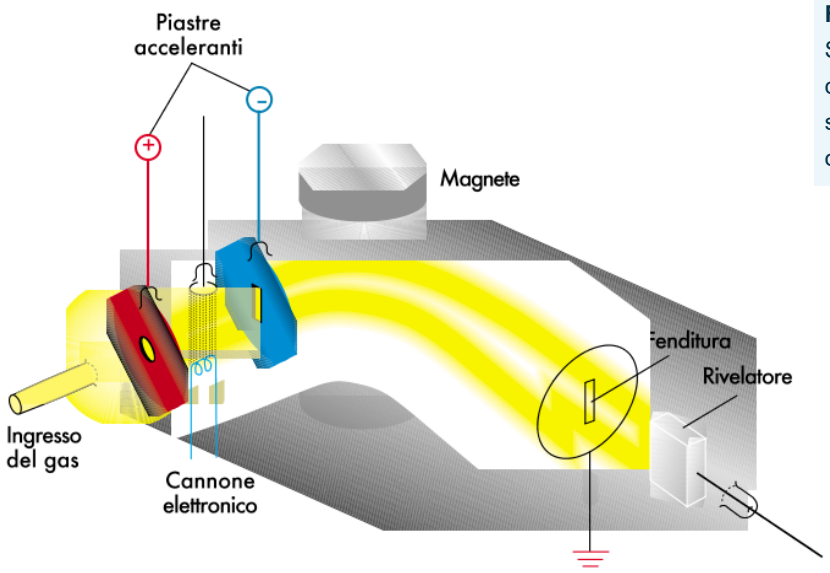


FIGURA 2.6 Schema dello spettrometro di massa.

Gli ioni positivi così generati vengono accelerati tramite un'alta differenza di potenziale e successivamente deflessi per azione di un campo magnetico che li costringe a percorrere una traiettoria circolare. L'entità della deflessione dipende dal rapporto **q/m** (dove q rappresenta la carica complessiva dello ione e m la sua massa).
Le particelle più pesanti subiscono ovviamente una minore deflessione e dalla posizione dei punti di impatto dei diversi fasci di ioni su una lastra è possibile risalire in maniera molto precisa alla loro massa. A parità di carica, le particelle con massa diversa rappresentano ovviamente gli isotopi dell'elemento considerato.

Misurando l'intensità dei vari fasci si può stabilire l'**abbondanza percentuale** dei vari isotopi.
Conoscendo i pesi atomici dei singoli isotopi e la loro percentuale, è possibile calcolare il peso atomico dell'elemento naturale. Per esempio, nel caso del boro si ottiene:

$$\frac{(10{,}012 \text{ uma})(19{,}78)}{100} + \frac{(11{,}009 \text{ uma})(80{,}22)}{100} = 10{,}81 \text{ uma}$$

Quindi, il peso atomico dell'elemento B è 10,81. Questo valore è un valore **medio**, e i pesi atomici degli elementi riportati nelle tabelle sono di fatto dei pesi atomici medi, che tengono conto della composizione isotopica.
La scoperta degli isotopi, come è evidente, non mette in discussione la teoria atomica, ma l'assunto che gli atomi di uno stesso elemento siano tutti identici non è corretta. Gli isotopi di uno stesso elemento hanno tutti lo stesso comportamento chimico perché hanno lo stesso numero atomico Z.

INSERTO 2.1

Calcoliamo il peso atomico "teorico" dei due isotopi del boro, conoscendo la loro composizione in elettroni, protoni e neutroni. Osserveremo un fatto di grande importanza. L'isotopo $^{10}_{5}B$*, il cui peso atomico è di 10,012 uma, è costituito da 5 elettroni, 5 protoni e 5 neutroni. Conoscendo le masse in uma di queste particelle (Tabella 2.1), si può scrivere:*

massa elettroni:	$5 \cdot 0{,}000549$ *uma*	$= 0{,}002745$ *uma*
massa protoni:	$5 \cdot 1{,}007280$ *uma*	$= 5{,}036400$ *uma*
massa neutroni:	$5 \cdot 1{,}008670$ *uma*	$= 5{,}043350$ *uma*
peso atomico "teorico" del $^{10}_{5}B$		$= 10{,}082495$ *uma*

Per l'isotopo $^{11}_{5}B$ il cui peso atomico è 11,009 uma e che contiene un neutrone in più rispetto all'isotopo $^{10}_{5}B$, si può scrivere:

massa elettroni:	$5 \cdot 0{,}000549$ *uma*	=	$0{,}002745$ *uma*
massa protoni:	$5 \cdot 1{,}007280$ *uma*	=	$5{,}036400$ *uma*
massa neutroni:	$5 \cdot 1{,}008670$ *uma*	=	$5{,}043350$ *uma*
peso atomico "teorico" del $^{10}_{5}B$		=	$10{,}082495$ *uma*

*Come si vede, i pesi atomici "teorici" calcolati sommando i singoli costituenti dell'atomo sono più alti dei pesi atomici reali. È come se nella formazione degli atomi una certa quantità di massa scomparisse (***difetto di massa***) e ciò si può più facilmente notare tutte le volte in cui avvengono traformazioni che implicano la liberazione di grandi quantità di energia. Nel Capitolo 18 si metterà in risalto che nelle reazioni nucleari la legge della costanza della massa non viene rispettata e bisogna ricorrere ad una legge più generale, la legge di Einstein, secondo la quale quando un sistema emette una certa quantità di energia E, la sua massa diminuisce secondo la relazione $E = mc^2$, dove c è la velocità della luce.*

2.4 Radiazione elettromagnetica

La maggior parte delle nostre conoscenze sulla struttura degli atomi e delle molecole proviene da esperimenti nei quali avvengono delle interazioni tra la materia e la luce.

La luce è una forma di energia e può essere rappresentata da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo elettrico e di un campo magnetico oscillanti, tra di loro perpendicolari (vedi Figura 2.7).

Le grandezze che caratterizzano un'onda elettromagnetica sono:

- la lunghezza d'onda, **λ**, che rappresenta la distanza tra due minimi o due massimi successivi ed è espressa in unità di lunghezza (m, cm, nm, ecc.) (Figura 2.8);
- la frequenza, **ν**, che rappresenta il numero di onde che passano per un punto in un secondo (in altre parole il numero di vibrazioni nell'unità di tempo di un'onda di lunghezza d'onda λ). Essa è espressa in unità di tempo, $(\text{tempo})^{-1}$ e, se il tempo è espresso in secondi, l'unità s^{-1} viene chiamata hertz (Hz).

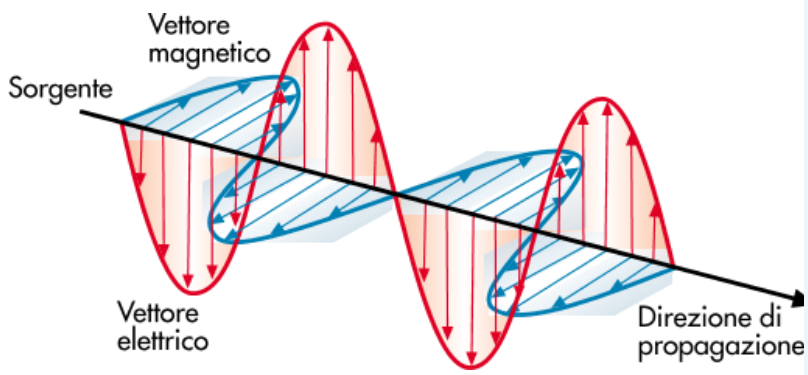


FIGURA 2.7 Rappresentazione di un'onda elettromagnetica. Il campo elettrico e il campo magnetico

La frequenza di un'onda dipende dalla lunghezza d'onda e dalla velocità di propagazione dell'onda, v, secondo la relazione:

$$\nu = \frac{v}{\lambda}$$

- l'ampiezza che rappresenta l'altezza di un massimo ed è indicativa dell'intensità dell'onda. Come si può notare, per una stessa λ si possono avere ampiezze diverse (Figura 2.9).

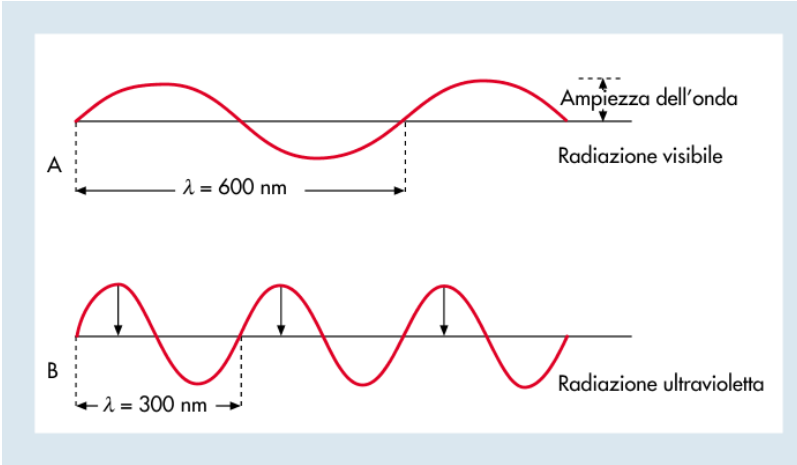


FIGURA 2.8 Esempi di onde elettromagnetiche. L'onda A ha lunghezza d'onda maggiore, mentre l'onda B ha frequenza più alta: le

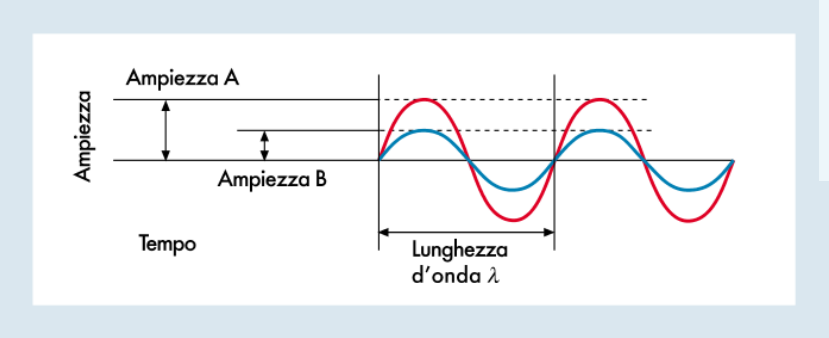


FIGURA 2.9 Esempi di onde elettromagnetiche.

Nel caso delle onde elettromagnetiche la velocità di propagazione nel vuoto è indipendente dalla lunghezza d'onda o dalla frequenza ed è pari a 300.000 km/s. La velocità della luce nel vuoto viene indicata con **c**, per cui la relazione tra frequenza e lunghezza d'onda diventa:

$$v = \frac{E}{H}$$

L'insieme delle radiazioni elettromagnetiche a diverse lunghezze d'onda costituisce lo spettro elettromagnetico. Esso si estende dai picometri (raggi cosmici) a migliaia di chilometri (onde elettriche) ed è riportato nella Figura 2.10. La luce visibile, cioè quella parte dello spettro elettromagnetico percepibile dall'occhio umano, è costituita da radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra circa 400 nm (luce violetta) e circa 800 nm (luce rossa).

Lunghezza d'onda	Tipo di radiazione
10^{-5} nm	Raggi cosmici
10^{-3} nm	Raggi γ
10^{-1} nm	raggi X
2×10^{2} nm	Raggi ultravioletti
$3{,}8 \times 10^{2}$ nm $7{,}6 \times 10^{2}$ nm	Visibile
5×10^{3} nm	Vicino infrarosso
10^{5} nm	Lontano infrarosso
10^{7} nm	Microonde
$5{,}5 \times 10^{11}$ nm	Radioonde
$4{,}8 \times 10^{12}$ nm	Onde elettriche

Violetto	400–435 nm
Blu	435–480 nm
Verde	500–560 nm
Giallo	580–595 nm
Arancio	595–605 nm
Rosso	605–800 nm

FIGURA 2.10 Spettro elettromagnetico.

ESEMPIO 2.1

Calcolare la frequenza in Hz di un'onda elettromagnetica che ha la lunghezza d'onda di 500 nm.

Il problema si risolve applicando la relazione: $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Se esprimiamo c in m/s, occorrerà esprimere λ in m.

$$c = 300.000 \text{ km/s} = 300.000.000 \text{ m/s} = 3 \cdot 10^{8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \qquad \lambda = 500 \text{ nm} = 500 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Si ottiene quindi:

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Il risultato indica che l'onda con λ = 500 nm vibra $6 \cdot 10^{14}$ volte in un secondo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2.5 Spettri atomici

Quando una sostanza viene eccitata (per esempio per riscaldamento), essa emette delle radiazioni che, fatte passare attaverso un prisma, vengono deviate in maniera differente a seconda della loro lunghezza d'onda. Raccogliendo le radiazioni separate su uno schermo o su una lastra fotografica si ottiene uno **spettro di emissione** (Figura 2.11a).

Se invece una sostanza viene fatta attraversare da un fascio di luce bianca, parte delle radiazioni viene assorbita e le rimanenti radiazioni trasmesse danno luogo ad uno **spettro di assorbimento** (Figura 2.11b).

In Figura 2.12 sono mostrati gli spettri di emissione e di assorbimento dell'idrogeno.

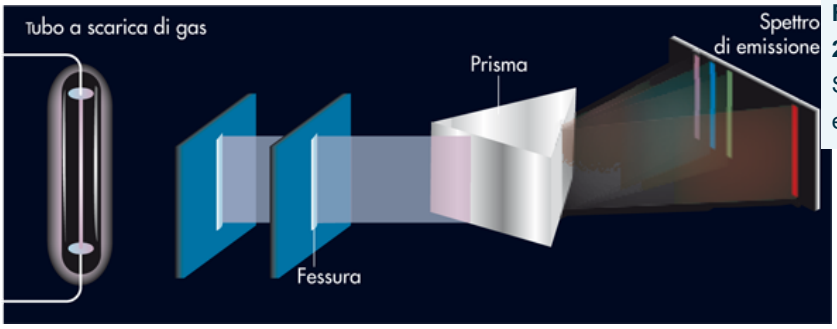


FIGURA 2.11A Spettro di emissione.

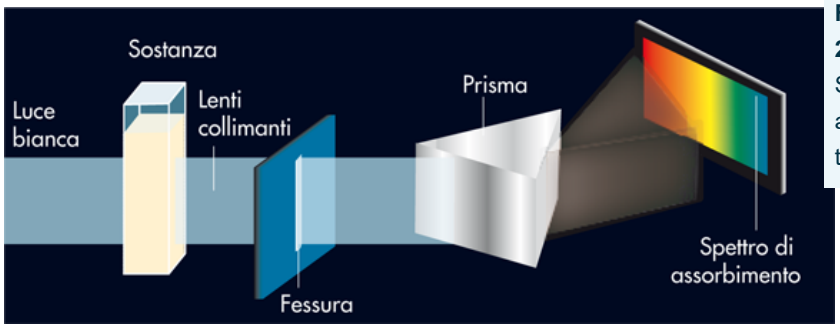


FIGURA 2.11B Spettro di assorbimento.

FIGURA 2.12 Spettri di emissione e di assorbimento dell'idrogeno.

Nella luce emessa da un corpo solido portato all'incandescenza sono presenti tutte le lunghezze d'onda, per cui lo spettro risultante è continuo. Quando un gas rarefatto viene eccitato (per riscaldamento, con una scarica elettrica), si ottiene invece uno spettro a righe poiché gli atomi del gas possono emettere soltanto radiazioni di frequenza definita. Tali spettri sono caratteristici per ogni elemento e furono osservati per la prima volta da Melville nel 1750. Per esempio, il ferro opportunamente eccitato dà uno spettro di circa 200 righe, mentre il più semplice spettro atomico è quello dell'idrogeno (Figura 2.13).

Nel 1855, J. Balmer ricavò un'equazione che metteva in relazione le lunghezze d'onda di quattro righe dello spettro dell'idrogeno (visibili ad occhio nudo) con una serie di numeri interi:

$$\lambda = C \bullet \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$$

dove C è una costante ed n un numero intero che può assumere i valori 3, 4, 5, 6. Questo gruppo definito di righe costituisce una serie spettrale.

Dopo la scoperta di altre **serie spettrali** nel visibile, nell'ultravioletto e nell'infrarosso, l'equazione di Balmer fu

modificata da Rydberg in modo da fornire il numero d'onda (al posto della frequenza ν, in spettroscopia si usa spesso il numero d'onda che rappresenta l'inverso della lunghezza d'onda λ ed è misurato in cm^{-1}) di tutte le serie spettrali osservate:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

dove v è il numero d'onda, R_H = 109677,6 cm^{-1} è la costante di Rydberg, ed n_1 e n_2 sono numeri interi con $n_2 > n_1$. Quando n_1 = 2 e n_2 = 3, 4, 5,.... si ottiene la serie di Balmer; dando ad n_1 valori fissi come 1, 3 o 4 e attribuendo ad n_2 i valori (n_1 + 1), (n_1 + 2), (n_1 + 3) si ottengono tutte le altre serie spettrali che prendono il nome dai loro scopritori, quali serie di Lyman, Paschen, Brackett ecc. (Figura 2.13).

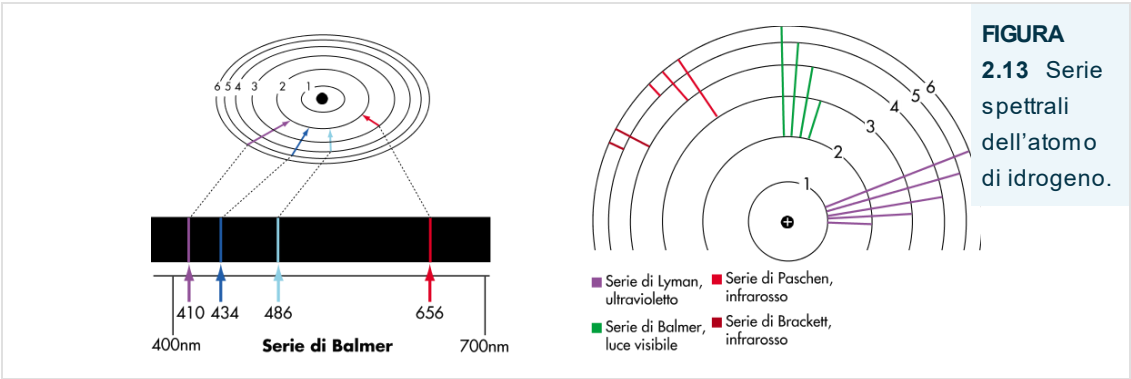


FIGURA 2.13 Serie spettrali dell'atomo di idrogeno.

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

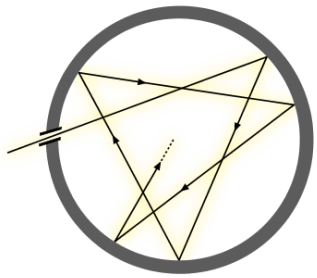
2.6 Spettro di emissione del corpo nero

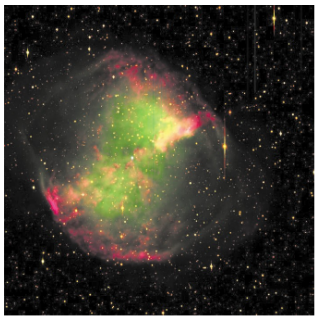
L'interpretazione degli spettri atomici è impossibile se non si usa il concetto di quantizzazione di energia, che venne introdotto per la prima volta da Planck nel 1900 per spiegare la legge di distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero.

Un corpo nero è una sostanza capace di assorbire tutte le radiazioni elettromagnetiche. Non esiste alcun corpo materiale che si comporta come un corpo nero, nemmeno il nerofumo che assorbe completamente le radiazioni di alcune zone dello spettro elettromagnetico. Un dispositivo simile ad un corpo nero si può tuttavia realizzare usando una sfera cava di metallo, con le pareti rivestite internamente di nerofumo, e nella quale viene praticato un piccolo foro (Figura 2.14). In questo modo ogni radiazione che penetra all'interno della sfera viene completamente assorbita dalle pareti dopo una serie di riflessioni multiple, poiché la probabilità che possa sfuggire verso l'esterno attraverso la piccola apertura è praticamente zero.

Se un corpo nero viene riscaldato, esso emette delle radiazioni che sono il risultato delle vibrazioni degli atomi del corpo caldo, che si comportano come degli **oscillatori** elementari. L'energia di tali radiazioni dipende dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura. Nella Figura 2.15 è mostrato l'andamento tipico delle curve di distribuzione dell'energia irradiata da un corpo nero: solo una piccola quantità dell'energia totale è irradiata alle basse o alle alte lunghezze d'onda e tutte le curve passano per un massimo il cui valore cresce al crescere della temperatura.

Tutti i tentativi per giustificare la distribuzione di energia secondo le leggi della fisica classica non ebbero successo.
Wien, usando un metodo termodinamico, derivò un'equazione che riproduceva abbastanza bene l'andamento sperimentale, tranne che alle alte lunghezze d'onda. Rayleigh e Jeans, applicando le leggi dell'elettromagnetismo classico, trovarono una relazione che andava bene per quelle lunghezze d'onda per le quali falliva l'equazione di Wien, ma secondo la quale, in contraddizione con i dati sperimentali, l'energia emessa dal corpo nero avrebbe dovuto crescere indefinitamente al diminuire della lunghezza d'onda.





Buco nero

FIGURA 2.14 Sfera di metallo cava che si comporta come un corpo nero.

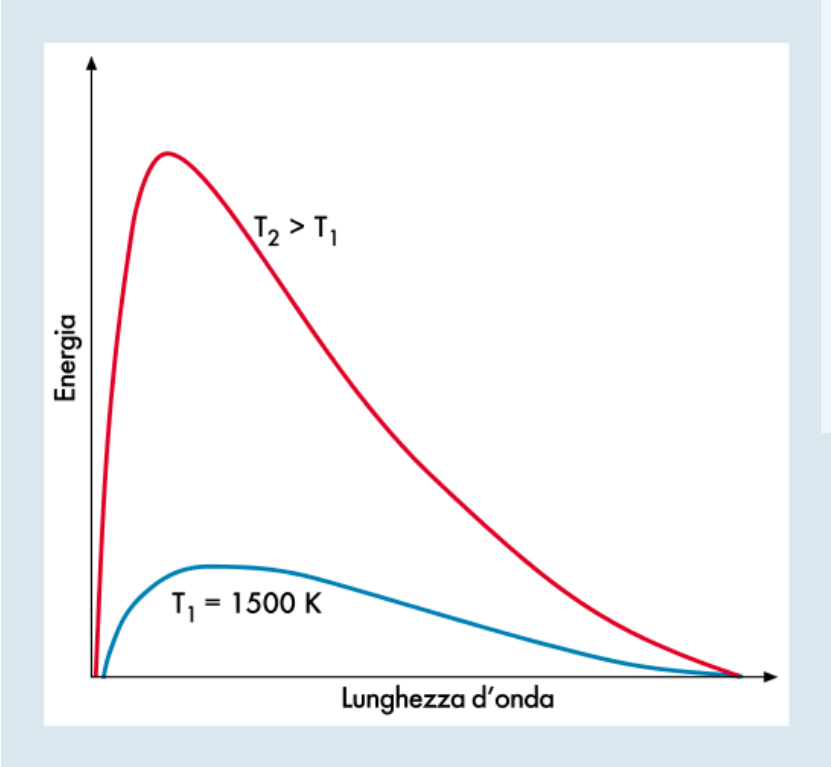


FIGURA 2.15 Curva di distribuzione dell'energia emessa da un corpo nero a diverse temperature.

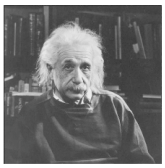
Max Planck
(1858-1947)

M. Planck (1858–1947) avanzò la rivoluzionaria ipotesi che l'energia dei singoli oscillatori elementari non fosse una grandezza continua ma discreta e che risultasse sempre multipla di un certo valore elementare non ulteriormente divisibile, **h**ν, dove ν è la frequenza e h è una costante, oggi nota come **costante di Planck**, il cui valore è $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J • s:

$$E = h\nu$$

Servendosi di questa ipotesi, Planck derivò un'equazione puramente empirica che soddisfaceva perfettamente i risultati sperimentali dell'emissione di radiazione da parte del corpo nero. Alla quantità elementare di energia Planck dette il nome di

quantum, per cui la sua teoria prese il nome di **teoria dei quanti**.



Albert Einstein
(1879-1955)

Questa teoria introduceva qualcosa di assolutamente nuovo nel campo della fisica poiché sin dai tempi di Newton si era ritenuto che in natura le variazioni di energia avvenissero esclusivamente in maniera continua (Natura non facit saltus). In realtà Planck diede dell'energia un'interpretazione analoga a quella che Dalton aveva dato della materia: anche l'energia, come la materia, non può essere suddivisa all'infinito, ma fino ad una certa quantità minima, il "quanto". Di conseguenza, in tutti i processi fisici l'energia può essere emessa o assorbita solo mediante quanti o multipli di essi. Questo aspetto della quantizzazione dell'energia non è in genere rilevabile a livello macroscopico, ma si osserva tutte le volte che si ha a che fare con fenomeni su scala atomica.

La validità della teoria di Planck fu dimostrata da Einstein, nel 1905, nella sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico dei metalli. Successivamente la teoria quantistica venne universalmente accettata quando, nel 1913, il danese Niels Bohr se ne servì per spiegare, con pieno successo, lo spettro dell'idrogeno atomico.

2.7 L'effetto fotoelettrico

L'effetto fotoelettrico, che sta alla base del funzionamento delle comuni cellule fotoelettriche, consiste nella emissione di elettroni da parte degli atomi di un metallo colpito da radiazioni luminose di opportuna frequenza. Nella Figura 2.16 è riportato lo schema di una cella fotoelettrica.

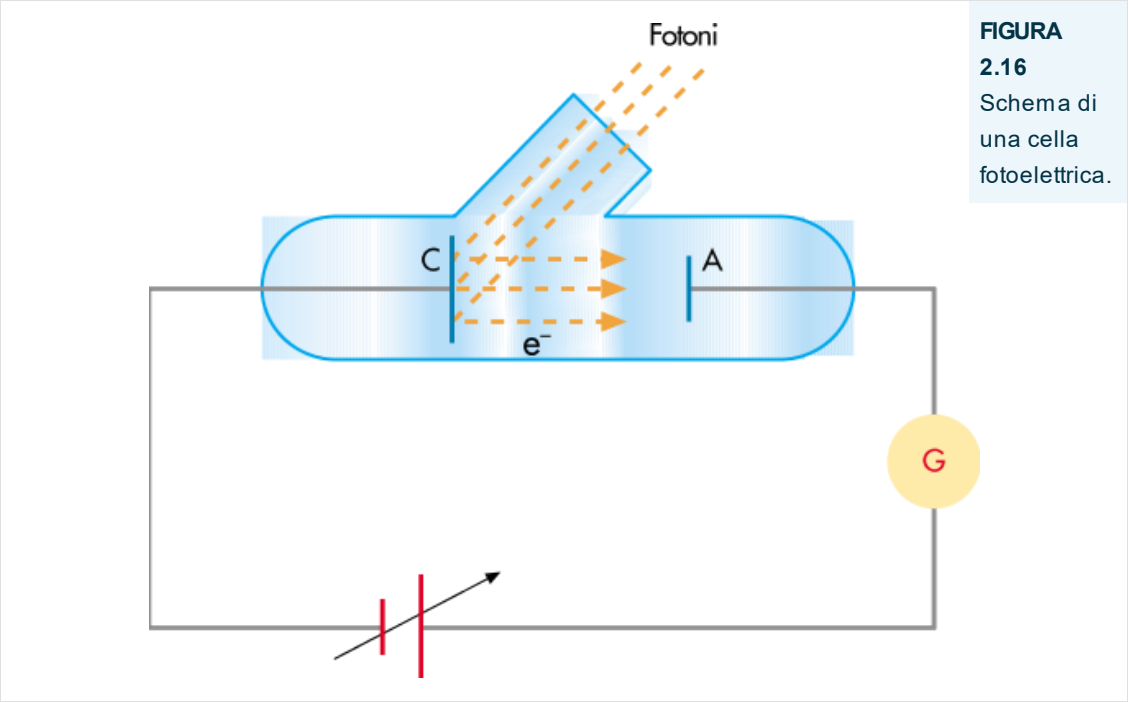


FIGURA 2.16 Schema di una cella fotoelettrica.

Il catodo metallico, C, posto in un tubo in cui è stato fatto il vuoto, viene colpito da una radiazione luminosa che passa attraverso una fenditura trasparente. Applicando una differenza di potenziale tra A (anodo) e C (catodo), il galvanometro G permette di osservare un passaggio di corrente che inizia quando il metallo è irradiato e termina quando cessa l'irradiazione.

Se la radiazione luminosa è monocromatica, si osserva passaggio di corrente solo se la frequenza della radiazione è superiore ad un **valore minimo di soglia**, che dipende dal tipo di metallo usato come catodo (vedi Figura 2.17A). Tale valore è basso per i metalli alcalini, che emettono elettroni se sono illuminati da radiazioni visibili, mentre per la maggior parte dei metalli occorrono radiazioni ultraviolette.

Nella Figura 2.17B è riportato un diagramma delle energie dei fotoelettroni emessi da due metalli diversi, in funzione della frequenza della radiazione. Come si può osservare, sebbene le frequenze di soglia dei due metalli siano differenti, le pendenze delle due rette sono uguali.

Se si riportano i valori dell'intensità di corrente fotoprodotta, I, in funzione della differenza di potenziale, V, tra anodo e fotocatodo, si ottengono dei diagrammi simili a quello riportato nella Figura 2.18.

L'intensità di fotocorrente aumenta al crescere dell'intensità della radiazione J che colpisce il catodo e tende verso un valore di saturazione che dipende da J e che corrisponde fisicamente alla situazione in cui tutti gli elettroni emessi raggiungono l'anodo. La corrente, inoltre, si annulla per una differenza di potenziale negativa V_0 che viene chiamata "**potenziale di arresto**" e che non dipende dall'intensità della radiazione incidente; anche una radiazione di intensità debolissima, ma di frequenza superiore a quella di soglia, è in grado di indurre la fotoemissione.

Secondo la teoria elettromagnetica classica, l'energia dei fotoelettroni avrebbe dovuto aumentare con l'intensità della luce ed essere indipendente dalla frequenza. Einstein dimostrò invece

che l'effetto fotoelettrico poteva essere spiegato solo alla luce dell'ipotesi di Planck.
Gli elettroni sono fotoemessi quando ricevono dalla luce l'energia minima necessaria per strapparli dalla superficie del metallo. Tale energia minima, variabile da metallo a metallo, prende il nome di **lavoro di estrazione**, **W**.

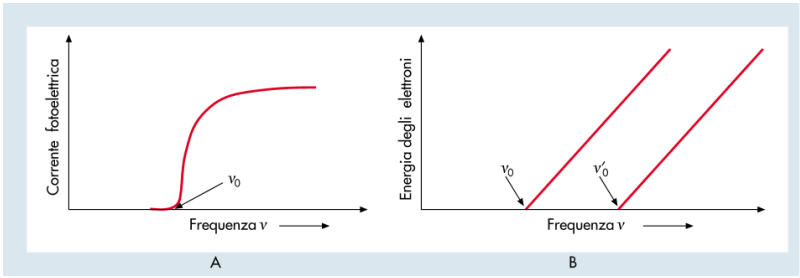


FIGURA 2.17 A) Fotocorrente emessa in funzione della frequenza della radiazione

Einstein, invece di considerare la radiazione incidente come un fascio di onde di frequenza ν, la considerò come un pacchetto di particelle, chiamati **fotoni**, ad ognuno dei quali era associata l'energia hν.

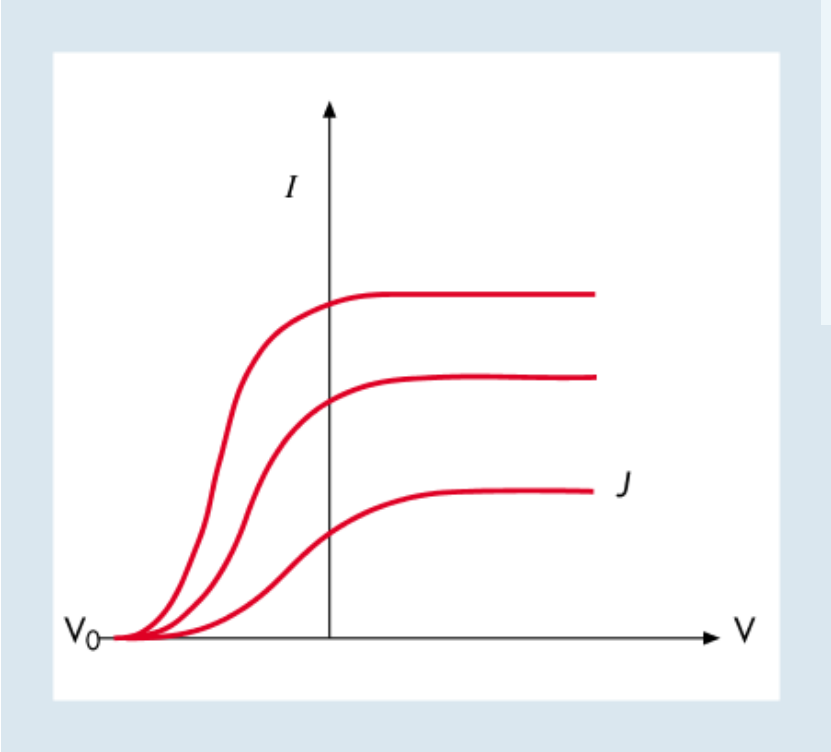


FIGURA 2.18 Dipendenza dell'intensità di fotocorrente dalla differenza di potenziale.

In seguito all'urto con il metallo, ogni fotone cede la sua energia ad un elettrone. Se questa energia è maggiore del lavoro di estrazione, si ha l'effetto fotoelettrico e l'elettrone abbandona il metallo con un'energia cinetica espressa dall'equazione:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - W$$

dove m è la massa dell'elettrone e v la sua velocità. Esprimendo W come $h\nu_0$, dove ν_0 rappresenta la **frequenza di soglia**, l'equazione diventa:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

Come verificato successivamente da Millikan, il valore della pendenza delle rette mostrate nella Figura 2.17 è proprio uguale

alla costante di Planck, confermando così l'esattezza dell'interpretazione di Einstein. L'effetto fotoelettrico si verifica quindi solo se il metallo è colpito da fotoni con energia superiore a $h\nu_0$ e l'aumento dell'intensità di fotocorrente al crescere dell'intensità della radiazione è associato al maggior numero di fotoni che colpiscono il metallo nell'unità di tempo.

ESEMPIO 2.2

Calcolare l'energia di una mole di fotoni aventi lunghezza d'onda di 600 nm.
Il problema si risolve applicando l'equazione di Planck, $E = h\nu$. Calcoliamo prima la frequenza corrispondente alla lunghezza d'onda di 600 nm:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}}{600 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m}} = 5 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$

Sostituendo la frequenza nella equazione di Planck si ottiene:

$$E = (6{,}6 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{s}) \cdot (5 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}) = 3{,}3 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}.$$

Il valore trovato si riferisce all'energia di un singolo fotone. Per una mole di fotoni, si ha:

$$E = (3{,}3 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J/fotone}) \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{fotoni/mol}) = 2{,}0 \cdot 10^{5}\ \mathrm{J/mol}.$$

- Forum

- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2.8 Il modello atomico di Bohr

L'esistenza degli spettri atomici a righe e molte altre proprietà dell'atomo non erano spiegabili tramite i modelli atomici di Thomson o di Rutherford. Nel 1913 Niels Bohr, adattando il concetto della quantizzazione dell'energia al modello classico di Rutherford, propose un nuovo modello atomico che permise di ricavare esattamente i dati spettrali dell'atomo di idrogeno.
Il modello scelto da Bohr per rappresentare l'atomo di idrogeno si basava sui seguenti postulati:

a) l'elettrone descrive delle orbite circolari, attorno al nucleo;

Niels Bohr
(1885-1962)

b) sono permesse solo quelle orbite per le quali il **momento angolare** dell'elettrone, mvr, è un multiplo intero di h/2π (m rappresenta la massa dell'elettrone, v la sua velocità, r è il raggio dell'orbita ed h è la costante di Planck);

c) l'elettrone non irradia quando si trova in un'orbita permessa (**stato stazionario**). Le emissioni di radiazioni avvengono soltanto se l'elettrone passa da un'orbita più esterna ad una più interna permessa e la frequenza della radiazione emessa si può ricavare tramite la relazione:

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$$

dove E_2 ed E_1 sono le energie dell'elettrone in due orbite differenti ed h è la costante di Planck.
Sulla base di questo modello Bohr calcolò i raggi e le energie delle orbite permesse. In particolare per il raggio dell'orbita di più bassa

energia detta **stato fondamentale**, ottenne il valore di 53 pm che era in ragionevole accordo con il raggio ottenuto dalla teoria cinetica molecolare. Inoltre derivò un'espressione per i numeri d'onda delle linee spettrali dell'idrogeno che aveva la stessa forma dell'equazione empirica di Rydberg ed ottenne un valore della costante R_H pari a 109.737 cm^{-1} contro il valore sperimentale di 109.677,6 cm^{-1}.

Descriviamo il ragionamento matematico seguito da Bohr. Consideriamo un elettrone di massa m e carica e, che si muove con velocità v attorno ad un nucleo di carica + Ze (dove Z è il numero atomico del nucleo), descrivendo un'orbita circolare di raggio r. L'elettrone è sottoposto ad una forza di attrazione elettrostatica che bilancia esattamente la forza centrifuga:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Da questa relazione possiamo ricavare il prodotto mv^2:

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Applicando la condizione di quantizzazione del momento angolare:

$$mvr = n\,\frac{h}{2\pi}$$

possiamo ricavare v:

$$v = \frac{nh}{2\pi\, mr}$$

e quindi v^2:

$$v^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2}$$

che possiamo sostituire nel prodotto mv^2 ricavato precedentemente:

$$m\left(\frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2}\right) = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{n^2\ h^2}{4\pi^2mr^2}$$

Semplificando si ottiene la relazione che ci permette di ricavare il raggio delle varie orbite permesse:

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2h^2}{\pi mZe^2} \qquad \text{con } n = 1, 2, 3, ...$$

Per n = 1 si ottiene il raggio dell'orbita dello stato fondamentale; per n > 1, si ottengono i raggi delle orbite a più alta energia che, all'aumentare di n, risultano più vicine tra loro.
L'energia totale dell'elettrone è uguale alla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale:

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Il segno negativo dell'energia potenziale deriva dal fatto che si assume arbitrariamente eguale a zero il valore dell'energia potenziale di un elettrone a distanza infinita dal nucleo: un elettrone che si trovi all'interno dell'atomo avrà quindi un contenuto di energia sempre minore di zero.
Dall'eguaglianza tra forza elettrostatica e forza centrifuga si ha:

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

per cui:

$$E = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{1}{8} \frac{Ze^2}{\pi\varepsilon_0 r}$$

Come si può notare l'energia dell'elettrone dipende esclusivamente dal raggio della sua orbita. Se sostituiamo al posto di r l'espressione ricavata in funzione di n, si ha:

$$E = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0} Ze^2 \frac{\pi\, mZe^2}{\varepsilon_0 n^2 h^2} = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} \qquad \text{con } n = 1, 2, 3, ...$$

Lo stato a più bassa energia è quello con n = 1, mentre gli stati con energie più alte sono caratterizzati da valori più grandi di n. Il numero intero n è chiamato **numero quantico principale**.
Se un elettrone passa da un'orbita con energia E_2 ad un'orbita con energia E_1 si avrà emissione di energia secondo l'equazione di Planck, $\Delta E = h\nu$. La corrispondente frequenza sarà:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \left(-\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 n_2^2 h^2} + \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 n_1^2 h^2}\right) \frac{1}{h}$$

$$\nu = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Ricavando il numero d'onda si ha:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

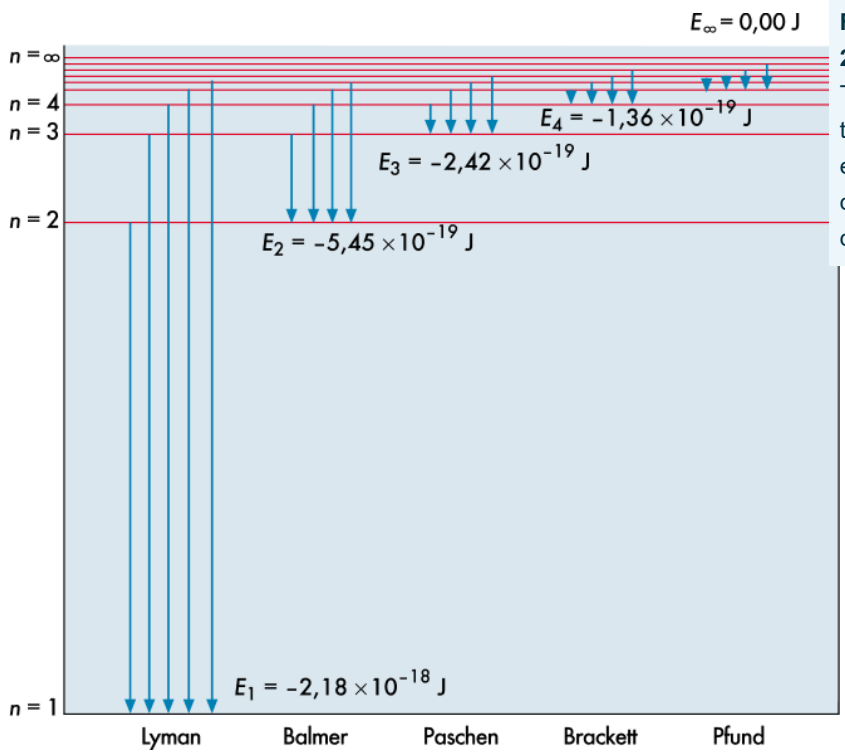


FIGURA 2.19 Transizioni tra i livelli energetici dell'atomo di idrogeno.

Per Z = 1 si ottiene un'equazione che ha la stessa forma di quella empirica trovata da Rydberg per l'atomo di idrogeno ed inoltre il valore calcolato assumemendo $R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3}$ risulta quasi coincidente con il valore della costante di Rydberg ottenuta sperimentalmente.

Nella Figura 2.19 sono mostrati i livelli energetici previsti dalla teoria di Bohr e le transizioni che determinano le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno.

Il modello di Bohr riuscì a giustificare anche gli spettri dei cosiddetti sistemi idrogenoidi (cioè quelli costituti da un solo elettrone e nucleo con Z maggiore di 1, come He^+, Li^{2+}, Be^{3+}), ma non fu in grado di spiegare gli spettri degli atomi polielettronici.

L'impiego di spettrografi a maggiore risoluzione mise in evidenza che le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno non erano singole ma erano in realtà costituite da due o più linee molto ravvicinate, dette **multipletti**. La presenza di multipletti che era una caratteristica degli spettri degli atomi più pesanti dell'idrogeno, fu giustificata da Sommerfeld ammettendo che l'elettrone non descrivesse un'orbita circolare ma piuttosto un'ellisse di cui il nucleo costituiva uno dei due fuochi. La condizione di quantizzazione delle orbite ellittiche richiese l'introduzione di un secondo numero quantico, **l**, detto **numero quantico angolare**, che si aggiungeva al **numero quantico principale**, **n**, e poteva assumere solo determinati valori interi compresi tra 0 ed (n – 1).

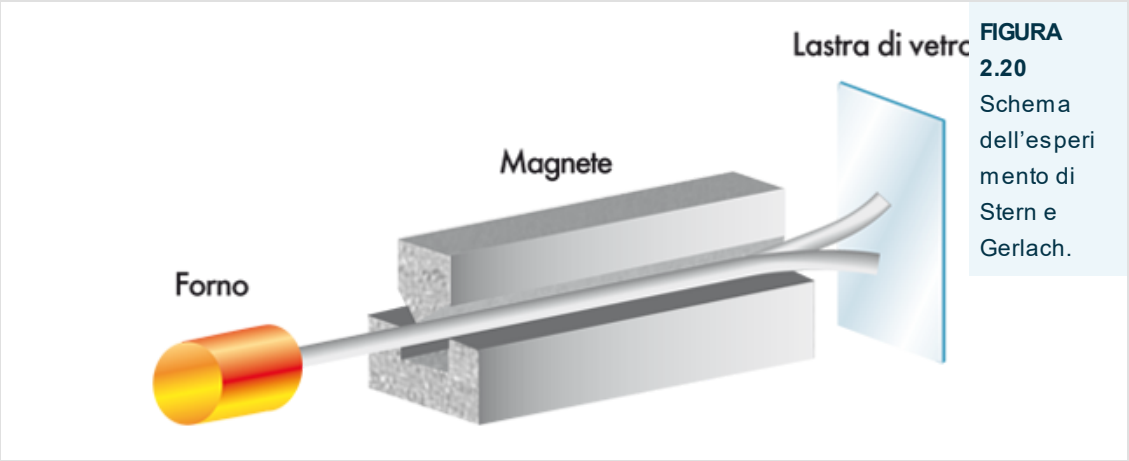


FIGURA 2.20 Schema dell'esperimento di Stern e Gerlach.

Quando l'elettrone percorre la sua orbita attorno al nucleo, genera un campo magnetico simile a quello generato da una corrente elettrica che fluisce in una spira. Studiando gli spettri degli atomi eccitati sottoposti ad un campo magnetico esterno, vennero osservati ulteriori sdoppiamenti delle righe spettrali (**effetto Zeeman**). Per giustificare questo effetto fu necessario introdurre un terzo numero quantico, **m**, detto **numero quantico**

magnetico, che teneva conto del fatto che il piano dell'orbita poteva assumere solo determinate orientazioni rispetto alla direzione del campo magnetico. Per un'orbita di numero quantico angolare l, m poteva assumere tutti i valori compresi tra – l e + l, incluso lo zero.

Stern e Gerlach nel 1920, facendo passare un fascio di atomi di argento (elemento che ha un solo elettrone spaiato) tra i poli di un magnete che creava un campo magnetico fortemente disuniforme, trovarono che il fascio collimato veniva sdoppiato in modo simmetrico rispetto alla direzione originaria (Figura 2.20). L'intensità dei due fasci emergenti era la stessa indicando che ciascuno conteneva lo stesso numero di atomi.

Per spiegare questo fenomeno Goudsmit e Uhlenbeck nel 1925 ipotizzarono che l'elettrone durante la sua rotazione attorno al nucleo si comportasse come una trottola che durante la traslazione ruota su se stessa: questa proprietà fu chiamata **spin** dell'elettrone. Poiché questa rotazione può avvenire sia in senso orario che in senso antiorario, i due stati di spin elettronico furono specificati da un quarto numero quantico, detto **numero quantico magnetico di spin**, $\mathbf{m_S}$, che poteva assumere soltanto i due valori +1/2 e –1/2.

Risulta chiaro, a questo punto, che il modello di Bohr non era assolutamente adeguato poiché ogni imprevista complicazione degli spettri veniva risolta introducendo una nuova assunzione arbitraria. Il comportamento dell'elettrone nell'atomo non poteva quindi essere interpretato mescolando concetti di fisica classica con concetti di fisica quantistica ed era troppo semplicistico accettare che l'elettrone ruotasse su un'orbita circolare oppure ellittica e saltasse da un'orbita all'altra quando veniva eccitato.

Nei prossimi paragrafi vedremo che fu necessario abbandonare il modello deterministico di Bohr per passare ad un modello “meccanico–ondulatorio” secondo il quale il comportamento dell’elettrone veniva studiato tenendo conto delle sue proprietà ondulatorie e la sua posizione attorno al nucleo veniva definita solo in termini probabilistici.

2.9 Dualismo onda-particella

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti la luce presenta un duplice comportamento per cui può essere considerata sia come un'onda elettromagnetica che come un fascio di fotoni.

Nel 1924, il fisico francese L. de Broglie ipotizzò che anche le particelle materiali potessero avere un comportamento dualistico, cioè potevano comportarsi come corpuscoli o come onde a seconda delle condizioni sperimentali.

L.V. de Broglie
(1892-1987)

Confrontando la relazione di Planck tra energia e frequenza di una radiazione ($E = h\nu$) e l'equazione $E = pc$,[1] dove p rappresenta la quantità di moto di un fotone (come suggerito da Einstein), è possibile ottenere la relazione seguente:

$$E = h\nu = pc = \frac{hc}{\lambda}$$

e quindi

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Generalizzando questa espressione al caso di una qualunque particella di massa m in movimento con velocità v, si ottiene la **relazione di de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Ciò implica che a qualunque particella caratterizzata da una determinata quantità di moto può essere associata un'onda di lunghezza ben definita. Per un elettrone di massa $m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g e con velocità pari al 40% di quella della luce ($3{,}0 \cdot 10^{10}$ cm $\cdot$ s^{-1}), la corrispondente lunghezza d'onda associata è:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{s}}{9{,}1 \cdot 10^{-28}\ \text{g} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}} = 6{,}06 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}$$

Se l'elettrone si comportasse come un'onda dovrebbe dar luogo a fenomeni di diffrazione, come fa la luce quando incide su un reticolo. Perché ciò avvenga le distanze tra le fenditure del reticolo dovrebbero essere paragonabili alla lunghezza d'onda associata all'elettrone che è dello stesso ordine di grandezza delle distanze tra gli atomi nei cristalli. Nel 1927 Davisson e Germer, ottenendo delle figure di interferenza in seguito alla diffrazione di un fascio di elettroni su un cristallo di nichel, confermarono l'ipotesi di de Broglie che la materia possiede sia proprietà corpuscolari che ondulatorie.
Se consideriamo invece un proiettile di fucile avente una massa di 30,0 g e che si muove con una velocità di $8{,}0 \cdot 10^4$ cm $\cdot$ s^{-1}, si ha:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{s}}{30{,}0\ \text{g} \cdot 8{,}0 \cdot 10^{4}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}} = 2{,}76 \cdot 10^{-33}\ \text{cm}$$

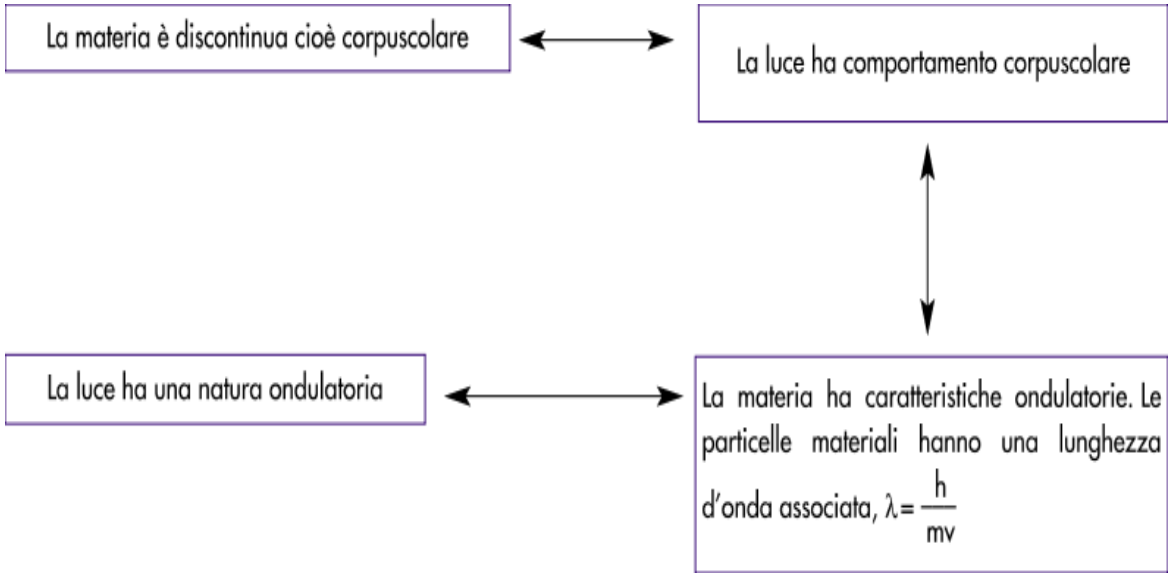
La lunghezza d'onda associata alla massa del proiettile in movimento è talmente piccola da non poter essere misurata sperimentalmente! Inoltre non è possibile verificare sperimentalmente se essa dà luogo a fenomeni di diffrazione. Ovviamente, quanto più grande è la massa della particella considerata, tanto più piccola sarà la corrispondente lunghezza

d'onda. (Se considerassimo il movimento della Terra che si sposta ruotando intorno al Sole, la lunghezza d'onda associata a tale movimento sarebbe ancora più piccola ed ovviamente trascurabile, anche se in linea di principio non si può escludere l'esistenza di una natura ondulatoria anche per il moto di masse enormi come quelle dei pianeti).

In definitiva possiamo concludere che, per particelle non appartenenti al mondo microscopico, il comportamento ondulatorio non riveste particolare importanza ed il moto di tali particelle può essere descritto adeguatamente dalle leggi della meccanica classica. Quando invece si vogliono descrivere le proprietà di particelle piccolissime come l'elettrone, bisogna tenere conto della loro natura ondulatoria.

Queste idee nuove, che influenzarono grandemente l'elaborazione di un nuovo modello atomico, chiamato ondulatorio, vengono schematicamente riassunte nel seguente diagramma a blocchi:

[1] Il fotone ha un massa di riposo nulla, ma possiede una quantità di moto p ed una energia E = pc.



- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2.10 Principio di indeterminazione

W. Heisenberg
(1901-1976)

Per descrivere il moto di una particella occorre conoscere i valori della sua posizione e della sua velocità in qualsiasi istante. Nel 1927, W. Heisenberg (1901–1976) dimostrò che non è possibile determinare con sufficiente precisione contemporaneamente la posizione e la velocità di una particella, enunciando il cosiddetto **principio di indeterminazione** la cui formulazione matematica è la seguente:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

dove Δx e $\Delta p = \Delta(mv)$ (m = massa e v = velocità della particella) rappresentano gli errori commessi nella determinazione della posizione e del momento della particella, ed h è la costante di Planck.

Ciò significa, per esempio, che tanto maggiore sarà la precisione con la quale determiniamo la posizione dell'elettrone, tanto minore sarà la precisione con la quale possiamo conoscere la sua velocità, e viceversa.

Supponiamo che l'incertezza sulla posizione dell'elettrone, Δx, sia pari a 0,1 Å, cioè 10^{-9} cm. Ricordando che la massa dell'elettrone è $9 \cdot 10^{-28}$ g, possiamo calcolare l'incertezza sulla sua velocità.

Infatti, essendo $\Delta x \bullet \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$, si ha:

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \bullet \Delta x \bullet m}$$

da cui:

$$\Delta v \geq \frac{6{,}6 \bullet 10^{-27}\ g \bullet cm^2 \bullet s^{-1}}{4 \bullet 3{,}14 \bullet 10^{-9}\ cm \bullet 9 \bullet 10^{-28}\ g} = 0{,}058 \bullet 10^{10}\ cm \bullet s^{-1} = 5{,}8 \bullet 10^{8}\ cm \bullet s^{-1}$$

Questo risultato indica che con la suddetta approssimazione sulla posizione, la velocità dell'elettrone non può essere determinata con un'incertezza inferiore a $5{,}8 \bullet 10^{8}$ cm $\bullet$ s^{-1}, che corrisponde a circa a 20.000.000 chilometri per ora!

Consideriamo ora una palla da tennis da 30 g e supponiamo di conoscerne la posizione con una precisione di 1/1000 cm ($\Delta x = 1 \bullet 10^{-3}$ cm):

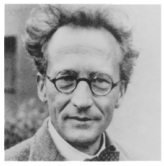
$$\Delta v \geq \frac{6{,}6 \bullet 10^{-27}\ g \bullet cm^2 \bullet s^{-1}}{4 \bullet 3{,}14 \bullet 30\ g \bullet 1{,}0 \bullet 10^{-3}\ cm} = 1{,}7 \bullet 10^{-26}\ cm \bullet s^{-1}$$

L'errore che si commetterebbe nel determinare la velocità della palla da tennis è quindi del tutto insignificante. Ciò significa che l'indeterminazione della posizione o della velocità di una particella diventa tanto più trascurabile quanto più grande è la sua massa, per cui alle particelle macroscopiche è possibile applicare correttamente i principi della meccanica classica.

Invece le conseguenze del principio di Heisenberg sono estremamente importanti nel mondo delle particelle microscopiche. Infatti, il principio di indeterminazione implica che non ha senso descrivere il comportamento dell'elettrone attorno al nucleo secondo un modello classico, poiché non è

possibile determinarne la traiettoria. Occorre quindi ricorrere ad un altro tipo di modello che tenga conto del fatto che l'elettrone si comporta anche come un'onda.

2.11 Equazione di Schrödinger


Erwin Schrödinger
(1887-1961)

Nel 1926, il fisico austriaco Erwin Schrödinger (1887–1961) propose un modello ondulatorio per descrivere il comportamento dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.
In fisica vi sono moltissimi esempi di onde, quali le onde luminose, le onde sonore, le onde radio, le onde del mare, ecc. Sebbene tali fenomeni sembrino molto differenti gli uni dagli altri, le leggi che regolano la propagazione delle onde sono le stesse.
Le onde si dividono in **onde progressive** ed **onde stazionarie**. Esempi di onde progressive sono le onde circolari concentriche prodotte da un sasso fatto cadere in uno specchio d'acqua o le onde lineari prodotte alzando e abbassando una fune vincolata ad uno dei due capi. Esempi di onde stazionarie sono invece le onde ottenute pizzicando una corda di chitarra o di violino fissa alle due estremità.
Il moto di un'onda è descrivibile matematicamente tramite un'equazione differenziale che viene chiamata **equazione d'onda**. La risoluzione di questa equazione permette di ricavare l'ampiezza dell'onda sia in funzione delle coordinate spaziali che in funzione del tempo.
Se consideriamo un'onda progressiva, l'ampiezza dell'onda in ogni punto dello spazio dipende dal tempo. Per esempio, come mostrato nella Figura 2.21, il massimo si sposta lungo la direzione

di propagazione e in due istanti successivi compare a distanze diverse dall'origine.
Nel caso di un'onda stazionaria esistono alcuni punti nei quali l'ampiezza della vibrazione è indipendente dal tempo.

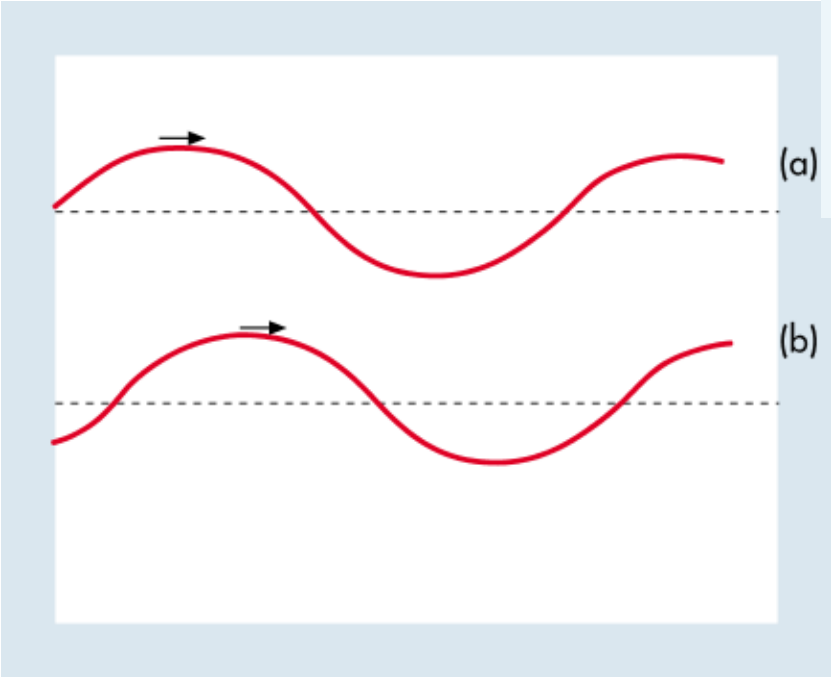
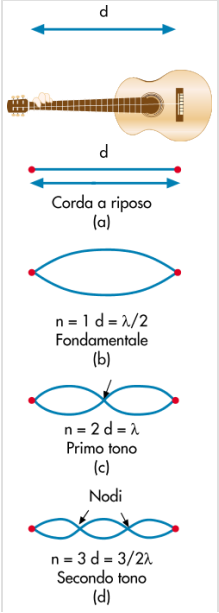


FIGURA 2.21 Esempio di onda progressiva.

Se facciamo vibrare la corda di una chitarra, i punti della corda si muoveranno verso l'alto e verso il basso con l'eccezione degli estremi vincolati, dove la corda non può muoversi. Qualora la lunghezza d'onda λ sia pari al doppio della lunghezza della corda, d, il massimo spostamento della corda avviene al centro della corda stessa: questo modo di vibrazione prende il nome di **modo fondamentale** (vedi Figura 2.22b).



Sono possibili altri modi di vibrazione che si realizzano bloccando la corda in altre posizioni intermedie tra i due estremi. Poiché le vibrazioni debbono necessariamente iniziare e finire nei punti fissi, la loro lunghezza d'onda non può assumere qualunque valore. Ciò significa che le vibrazioni sono "quantizzate" e, in particolare, la semilunghezza d'onda delle varie vibrazioni deve essere necessaλ d riamente un sottomultiplo intero della lunghezza della corda: $\frac{\lambda}{2} = \frac{d}{n}$.

FIGURA 2.22 Vibrazioni di una corda di chitarra fissa alle due estremità: a) corda di lunghezza d a riposo, b) n = 1: vibrazione fondamentale, c) n = 2: prima armonica, d) n = 3: seconda armonica

I punti dove l'ampiezza dell'onda risulta uguale a zero prendono il nome di **nodi** e il loro numero è uguale ad n + 1. Come mostrato nella Figura 2.22, i vari modi di vibrazione, o **armoniche superiori**, sono ottenuti attribuendo valori interi diversi ad n.

Schrödinger descrisse il comportamento dell'elettrone orbitante attorno al nucleo come quello di un'onda stazionaria, per cui propose un'equazione d'onda che permetteva di rappresentare l'onda associata all'elettrone.

Le onde stazionarie sono rappresentate da equazioni differenziali nelle quali non figura la variabile tempo (vedi Inserto 2.2). Risolvendo l'equazione di Schrödinger si ottengono delle funzioni d'onda **ψ** che non hanno un ben definito significato fisico, ma sono caratterizzate da un preciso valore di energia che può essere paragonato con i valori ottenuti sperimentalmente. L'accordo tra valori teorici e valori sperimentali venne usato per verificare la correttezza dell'equazione d'onda postulata.

Esistono infinite funzioni d'onda **ψ**, che sono possibili soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ma tra di esse sono accettabili soltanto quelle che soddisfano determinate condizioni e che sono

chiamate **autofunzioni**. In particolare la funzione d'onda **ψ** deve essere continua e finita, ad un solo valore in ogni punto dello spazio ed all'infinito deve tendere a zero. Inoltre la funzione ψ deve soddisfare la condizione di normalizzazione, cioè la probabilità (vedi Paragrafo 2.12) di trovare l'elettrone in tutto lo spazio attorno al nucleo deve essere unitaria ($\int \psi^2 dV = 1$).

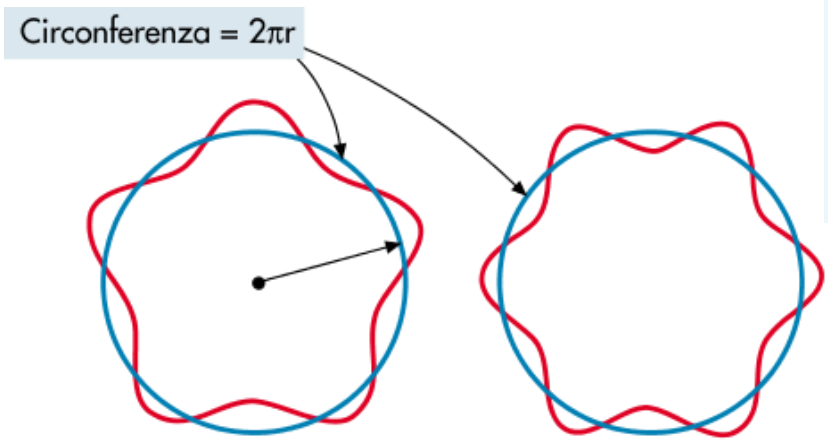


FIGURA 2.23 Onde stazionarie circolari: a) n = 5, b) n = 6.

Se immaginiamo l'onda associata all'elettrone come la propagazione di una vibrazione in una corda chiusa su se stessa, si deve avere $2\pi r = n\lambda$, dove n è un numero intero. Come mostrato nella Figura 2.23, se la lunghezza d'onda non fosse un sottomultiplo della lunghezza della circonferenza, l'onda si annullerebbe per interferenza.

In realtà il movimento dell'elettrone avviene in tre dimensioni, per cui le soluzioni accettabili dell'equazione d'onda derivano dalla combinazione di tre costanti, dette **numeri quantici** e indicate con le lettere **n**, **l**, **m**, che devono essere legate tra di loro da relazioni ben definite.

Il numero quantico **n**, o **numero quantico principale**, può assumere tutti i valori interi da 1 ad ∞:

$$n = 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots, \infty$$

Il numero quantico **l**, detto **numero quantico secondario** o **azimutale**, dipende dal numero quantico principale n e può assumere tutti i valori interi compresi tra 0 e (n – 1):

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

Il numero quantico **m**, o **numero quantico magnetico**, dipende dal numero quantico secondario l e può assumere tutti i valori interi compresi tra –l e +l:

$$m = -l, \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots\ldots, l$$

Ogni funzione d'onda caratterizzata da tre numeri quantici, ψ_{nlm}, viene chiamata **orbitale** e corrisponde ad un determinato stato stazionario possibile per l'elettrone. La funzione ψ_{100} rappresenta l'orbitale con n = 1, l = 0 ed m = 0 ed è la soluzione dell'equazione d'onda corrispondente allo stato energetico più basso possibile, cioè allo stato fondamentale dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

Per convenzione, gli orbitali con l = 0 sono indicati con la lettera **s**, quelli con l = 1 con la lettera **p,** quelli con l = 2 con la lettera **d**, quelli con l = 3 con la lettera **f**. Tali lettere derivano dalle iniziali dei termini inglesi adottati per indicare le righe degli spettri di emissione: sharp, principal, diffuse, fundamental.

Quindi $\boldsymbol{\psi}_{1s}$, $\boldsymbol{\psi}_{2p}$ e $\boldsymbol{\psi}_{4d}$ rappresentano orbitali aventi numeri quantici principale e secondario rispettivamente: 1,0, 2,1 e 4,2.

Il numero quantico principale determina il livello di energia dell'elettrone. Al crescere di n aumenta l'energia degli stati elettronici corrispondenti e sebbene le energie dei vari stati, dette anche **autovalori,** abbiano delle espressioni matematiche del

tutto analoghe a quelle ottenute con il modello di Bohr, bisogna notare che nel modello ondulatorio a tali valori non si associano distanze definite tra elettrone e nucleo.

Il numero quantico secondario determina la forma dell'orbitale. Insieme al numero quantico n, esso contribuisce, anche se solo in piccola parte e per gli atomi polielettronici, al contenuto energetico degli elettroni.

Il numero quantico magnetico determina l'orientazione dell'orbitale quando viene applicato un campo magnetico esterno.

Nella Tabella 2.2 sono riportati gli orbitali ottenuti dalla combinazione dei numeri quantici n, l ed m, corrispondentemente ai primi quattro valori di n.

TABELLA 2.2 Relazione tra i numeri quantici

Numeri quantici			Nome comune dell'orbitale	Numero totale di orbitali	
n	l (0,...n–1)	m (–l,.....,0,.....l)			
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	
2	1	–1, 0, 1	2p	3	4
3	0	0	3s	1	
3	1	–1, 0, 1	3p	3	
3	2	–2, –1, 0, 1, 2	3d	5	9
4	0	0	4s	1	
4	1	–1, 0, 1	4p	3	
4	2	–2, –1, 0, 1, 2	4d	5	
4	3	–3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	4f	7	16

INSERTO 2.2

Un'onda stazionaria unidimensionale, quale quella che viene generata in una corda tesa, è descritta da un'equazione differenziale del tipo:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0$$

dove **ψ** *è la funzione d'onda, che rappresenta il valore dell'ampiezza in una determinata posizione x della corda e* **λ** *è la lunghezza d'onda. Se consideriamo un movimento tridimensionale, l'equazione diventa:*

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0$$

Per ottenere l'equazione d'onda che descrive il movimento dell'elettrone, possiamo usare la relazione di de Broglie:

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{mv}}$$

λ rappresenta la lunghezza d'onda associata all'elettrone di massa m, per cui:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2v^2}$$

e quindi:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}\psi = 0$$

Dal momento che l'equazione d'onda permette di calcolare i valori degli stati energetici dell'atomo di idrogeno, ricaviamo l'energia cinetica dell'elettrone $\frac{1}{2}\mathrm{mv}^2$*, come differenza tra l'energia totale E e l'energia potenziale V:*

$$\frac{1}{2}mv^2 = E - V$$

da cui

$$v^2 = \frac{2}{m}\ (E - V)$$

Sostituendo si ottiene:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\ (E - V)\ \psi = 0$$

che non è altro che la celebre ***equazione d'onda di Schrödinger****, che descrive il comportamento dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.*
Questa derivazione dell'equazione d'onda per l'elettrone è stata ottenuta in modo semplicistico utilizzando la relazione di de Broglie e assumendo che il movimento dell'elettrone sia analogo ad un sistema di onde stazionarie. In realtà Schrödinger, con una geniale intuizione, arrivò alla formulazione della sua equazione trasformando opportunamente l'equazione del moto di un elettrone in un'equazione d'onda.

2.12 Orbitali atomici e loro rappresentazione

Se consideriamo un'onda luminosa, la funzione d'onda ψ definisce l'ampiezza dell'onda in funzione delle coordinate spaziali. L'intensità della radiazione in un punto è proporzionale al quadrato del valore della funzione d'onda o, ciò che è lo stesso, la probabilità che un fotone si trovi in un certo punto è proporzionale a ψ^2. Nel caso dell'onda associata ad un elettrone, sebbene ψ non abbia significato fisico, il suo quadrato ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata posizione.

Orbitali di tipo s

Risolvendo l'equazione d'onda corrispondente all'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno si ottiene una funzione i cui valori dipendono solamente dalla distanza r dell'elettrone dal nucleo:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Il valore di a_0 coincide con il raggio della prima orbita di Bohr ed è correlato alla costante di Planck, alla carica dell'elettrone e alle masse dell'elettrone e del nucleo.

Se riportiamo la ψ^2 in funzione di r, si ottiene la curva della Figura 2.24 che rappresenta la **distribuzione di probabilità** per l'orbitale 1s.

La probabilità ha un valore massimo sul nucleo stesso e decresce asintoticamente al crescere della distanza dal nucleo. Come si può notare la probabilità di trovare l'elettrone è diversa da zero anche a grandi distanze dal nucleo e ciò è in netto contrasto con la teoria di Bohr che assegnava una distanza definita dal nucleo all'elettrone nello stato fondamentale.
In alternativa è molto utile rappresentare la probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico di raggio r e spessore dr, centrato sul nucleo. Il volume di questo guscio è $4\pi r^2 dr$ e la probabilità che l'elettrone si trovi in questo guscio è

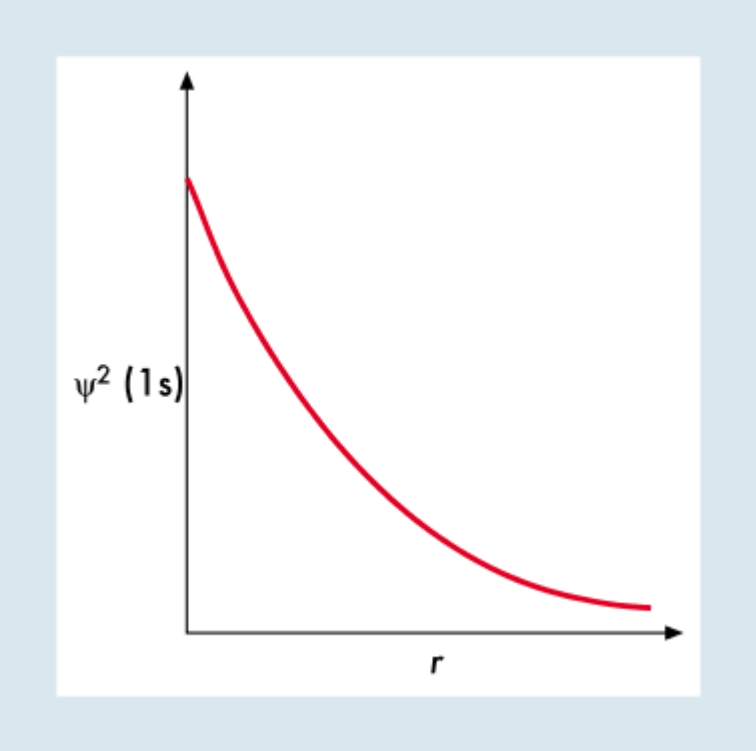


FIGURA 2.24 Distribuzione di probabilità per l'orbitale 1s.

data dal prodotto della probabilità per il volume del guscio stesso. La Figura 2.25 mostra come la funzione $4\pi r^2\psi^2$, che è chiamata

funzione di distribuzione radiale, dipenda dalla distanza dal nucleo.

La probabilità di trovare l'elettrone molto vicino al nucleo è piuttosto bassa, poiché anche se i valori di ψ^2 sono alti, i corrispondenti valori di $4\pi r^2$ sono molto piccoli. Al crescere della distanza dal nucleo la probabilità radiale prima aumenta, poi passa per un massimo e successivamente diminuisce asintoticamente.

Per l'orbitale 1s, come mostrato nella Figura 2.25, il massimo nella curva di probabilità radiale si ha per una distanza dal nucleo pari a 0,53 Å. Tale valore corrisponde al raggio dell'orbita circolare dell'elettrone secondo il modello di Bohr. È tuttavia importante sottolineare che, mentre nel modello deterministico di Bohr questa distanza era quella dell'orbita corrispondente allo stato ad energia minore, secondo il modello ondulatorio rappresenta la distanza dal nucleo dove è più probabile trovare l'elettrone. Ciò significa che nessuna distanza è impossibile per l'elettrone, sebbene non tutte le distanze abbiano la stessa probabilità.

Come mostrato nella Figura 2.27, un altro modo per descrivere la distribuzione elettronica in un orbitale è quello di immaginare l'elettrone come polverizzato in una nuvola di carica, centrata attorno al nucleo. Per ottenere tale rappresentazione si può immaginare di avere scattato milioni di fotografie dell'elettrone in movimento (o della posizione dell'elettrone in diversi istanti) e di averle sovrapposte tutte in un'unica figura.

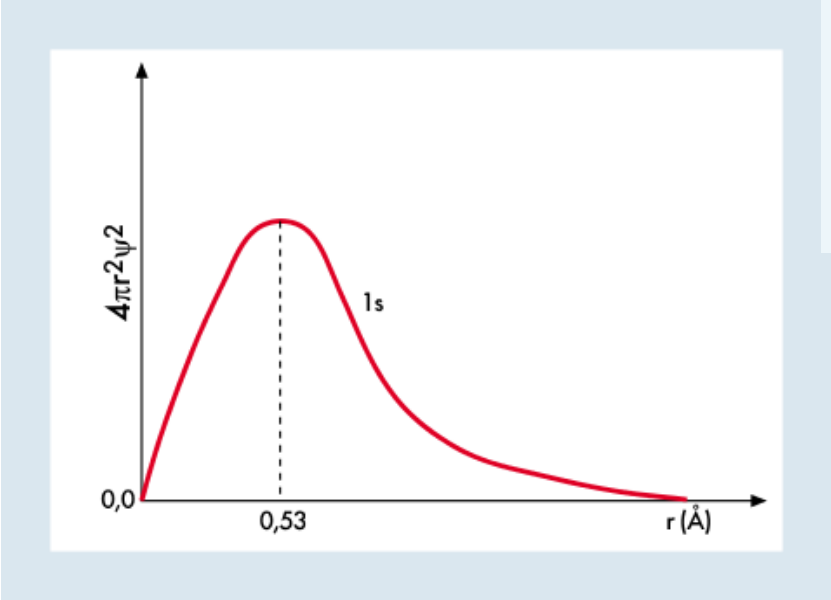


FIGURA 2.25 Distribuzione di probabilità radiale per l'orbitale 1s.

L'andamento della funzione di probabilità radiale è simile alla distribuzione delle tracce dei colpi sopra un bersaglio da tiro a segno (Figura 2.26). I colpi sono più numerosi al centro e diminuiscono verso la periferia del bersaglio. In compenso l'area delle corone circolari che rappresentano i vari punteggi cresce man mano che ci si sposta dal centro, per cui la densità dei colpi per unità di superficie risulta massima in una corona circolare intermedia tra centro e bordo del bersaglio.

Le zone dove è presente un addensamento dei punti rappresentano ovviamente le regioni dove è più probabile trovare l'elettrone. Tale nuvola dovrebbe in teoria estendersi all'infinito, ma ad una certa distanza la probabilità diventa talmente piccola che non ha molto senso rappresentarla con un numero più o meno grande di punti. Conviene quindi costruire una superficie nella quale è contenuto per esempio il 90% o il 99% della probabilità di trovare l'elettrone.

Nel caso dell'orbitale 1s, tale superficie è rappresentata da un cerchio o da una sfera a seconda se si considerano due o tre dimensioni.

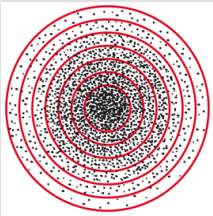


FIGURA 2.26 Distribuzione dei colpi su un bersaglio da tiro a segno.

Ciascun orbitale atomico può essere rappresentato graficamente e la distribuzione della nuvola di carica risulta diversa a seconda del tipo di orbitale considerato.

Per l = 0, si ottengono orbitali di tipo s per i quali la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo dipende solo dal raggio. La simmetria di questi orbitali è quindi sferica e ad un aumento del numero quantico n corrisponde un aumento dello spazio a disposizione dell'elettrone. La Figura 2.28 mostra la probabilità di distribuzione radiale per l'orbitale 2s.

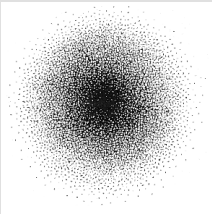


FIGURA 2.27 Rappresentazione della nuvola di carica dell'orbitale 1s.

La probabilità di trovare l'elettrone in questo caso è massima per un valore del raggio superiore a r_0 e si annulla per una distanza r_1 dal nucleo. Le superfici sferiche dove la probabilità è zero prendono il nome di **superfici nodali**. Quando n = 3, esistono due superfici nodali ed in genere in un orbitale di numero quantico principale n esistono (n – 1) superfici nodali.

La Figura 2.29 mostra la nuvola di carica per l'orbitale 2s dell'idrogeno. Poiché ci si riferisce sempre ad un solo elettrone, la densità elettronica media risulta inferiore a quella relativa all'orbitale 1s.

Al crescere di n gli orbitali di tipo s sono rappresentati da sfere di diametro crescente.

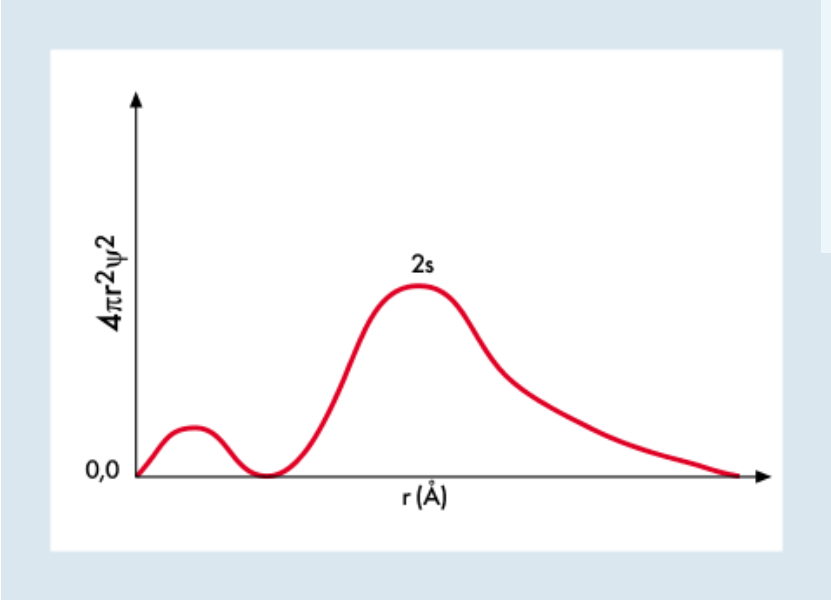


FIGURA 2.28 Distribuzione di probabilità radiale per l'orbitale 2s.

Orbitali di tipo p

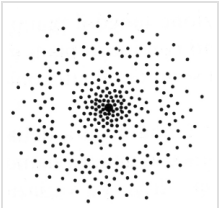


FIGURA 2.29 Rappresentazione della nuvola di carica dell'orbitale 2s.

Per l = 1 si ottengono tre orbitali di tipo p, corrispondenti rispettivamente a valori di m pari a –1, 0 e +1. Gli orbitali di tipo p non hanno simmetria sferica e la loro distribuzione di probabilità dipende dalla direzione. In particolare ciascuno di essi risulta simmetrico rispetto ad uno dei tre assi x, y e z, per cui vengono denominati p_x, p_y e p_z.

Nella Figura 2.30 sono riportate le superfici limiti dei tre orbitali 2p. A differenza degli orbitali di tipo s, nel caso degli orbitali p la probabilità di trovare l'elettrone sul nucleo è zero e poiché la densità elettronica è nulla sul piano perpendicolare all'asse di simmetria, tale piano rappresenta un **piano nodale.**

I tre orbitali p sono perfettamente equivalenti tra di loro e sono isoenergetici. Al crescere del numero quantico principale la loro forma rimane sempre la stessa mentre la regione di massima

densità elettronica si sposta sempre più lontano dal nucleo, come per gli orbitali di tipo s.

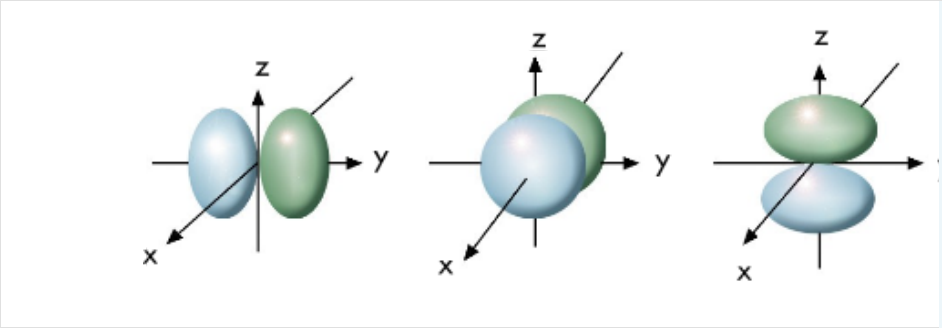


FIGURA 2.30 Rappresentazione degli orbitali 2p secondo le loro superfici

Orbitali di tipo d e di tipo f

Per l = 2 esistono cinque orbitali di tipo d, poiché il numero quantico m può assumere cinque diversi valori (m = −2, −1, 0, +1,+2). Come per gli orbitali di tipo p, la densità elettronica degli orbitali d dipende sia dalla distanza dal nucleo che dall'orientazione nello spazio.

Le superfici limite degli orbitali d sono mostrate nella Figura 2.31. Due di questi orbitali si allungano lungo gli assi coordinati, mentre gli assi di simmetria degli altri tre stanno nei piani e giacciono tra gli assi.

In dipendenza delle loro proprietà di simmetria i cinque orbitali d sono denominati d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x2-y2} e d_{z2}. Sebbene siano orientati diversamente, quattro dei cinque orbitali hanno la stessa forma mentre la superficie limite dell'orbitale d_{z2} è completamente differente.

Per l = 3 esistono sette orbitali di tipo f che presentano distribuzioni spaziali ancora più complicate di quelle degli orbitali di tipo d. Nella Figura 2.32 vengono riportate le superfici limite di questi orbitali.

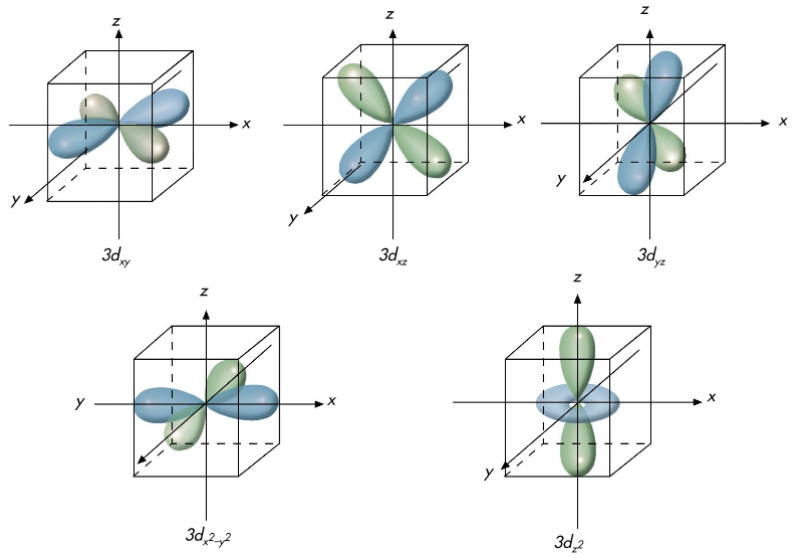


FIGURA 2.31 Rappresentazione dei 5 orbitali 3d secondo le loro superfici limite.

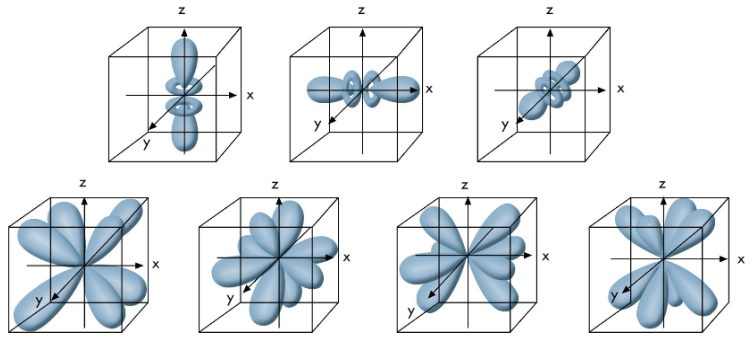


FIGURA 2.32 Rappresentazione dei 7 orbitali 4f secondo le loro superfici limite.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica

- Personalizzazioni

2.13 Atomi polielettronici

Gli orbitali degli atomi idrogenoidi hanno la stessa forma degli orbitali dell'idrogeno, ma la loro distribuzione di carica risulta più vicina al nucleo al crescere della carica positiva nucleare.

Passando ad atomi con più di un elettrone, per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger occorre tenere conto non solo delle interazioni attrattive tra i singoli elettroni ed il nucleo, ma anche delle interazioni repulsive tra i vari elettroni. Una soluzione esatta dell'equazione d'onda è quindi impossibile per cui occorre usare metodi di approssimazione successiva. Si ottengono così funzioni d'onda analoghe a quelle ricavate per gli atomi idrogenoidi, che sono ancora caratterizzate dai tre numeri quantici n, l ed m.

Se consideriamo l'atomo di idrogeno, l'energia corrispondente ai vari orbitali dipende solamente dal numero quantico principale n, per cui i livelli energetici si susseguono nell'ordine:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s.....$$

come mostrato nella Figura 2.33.

Gli orbitali con lo stesso valore di n posseggono tutti la stessa energia e sono chiamati **orbitali degeneri.** Per esempio sono orbitali degeneri i nove orbitali caratterizzati dal numero quantico principale 3, cioè l'orbitale 3s, i tre orbitali 3p e i cinque orbitali 3d.

Negli atomi polielettronici la presenza di più elettroni attorno al nucleo provoca una variazione nella sequenza dei livelli energetici. La schermatura del nucleo da parte degli elettroni più interni rende la carica nucleare efficace minore della carica reale,

influenzando l'energia dei diversi orbitali che non dipende più solo dal numero quantico principale n ma anche dal numero quantico secondario l.
Nella Figura 2.34 è mostrata la distribuzione della densità elettronica dell'atomo di sodio (Z = 11) in funzione della distanza dal nucleo.

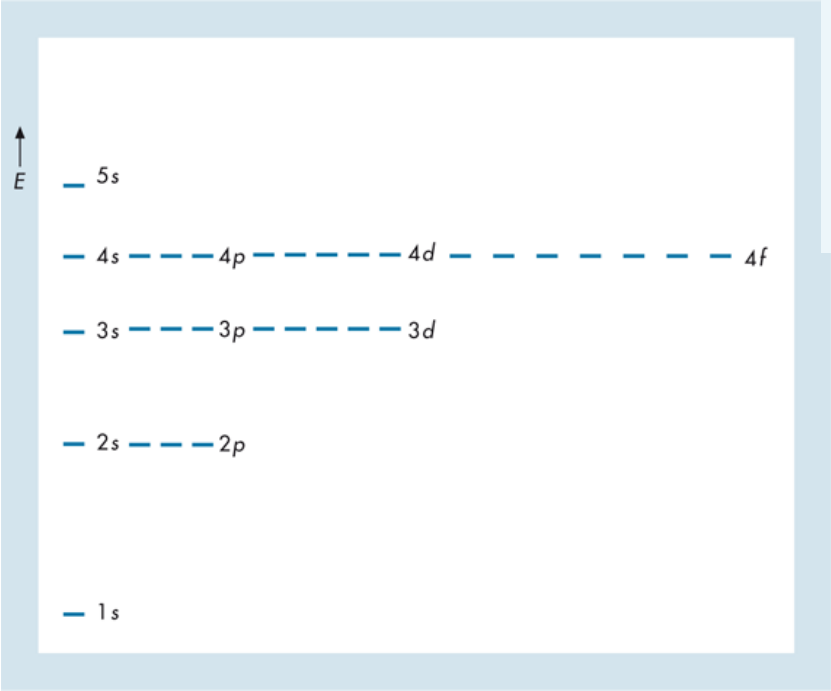


FIGURA 2.33 Schema dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno.

Come si può notare, la curva di distribuzione per l'elettrone 3s si sovrappone notevolmente con la distribuzione elettronica interna data dalla porzione tratteggiata del diagramma: ciò significa che l'elettrone 3s penetra più vicino al nucleo di un elettrone p o d dello stesso livello per cui è sotto l'influenza di una carica nucleare quasi non schermata. Invece nel caso dell'elettrone 3p, la sovrapposizione con gli elettroni interni è molto piccola e il nucleo risulta effettivamente schermato. Occorrerà quindi meno energia

per rimuovere un elettrone 3p piuttosto che uno 3s, poiché la carica nucleare effettiva in questo caso risulta minore.

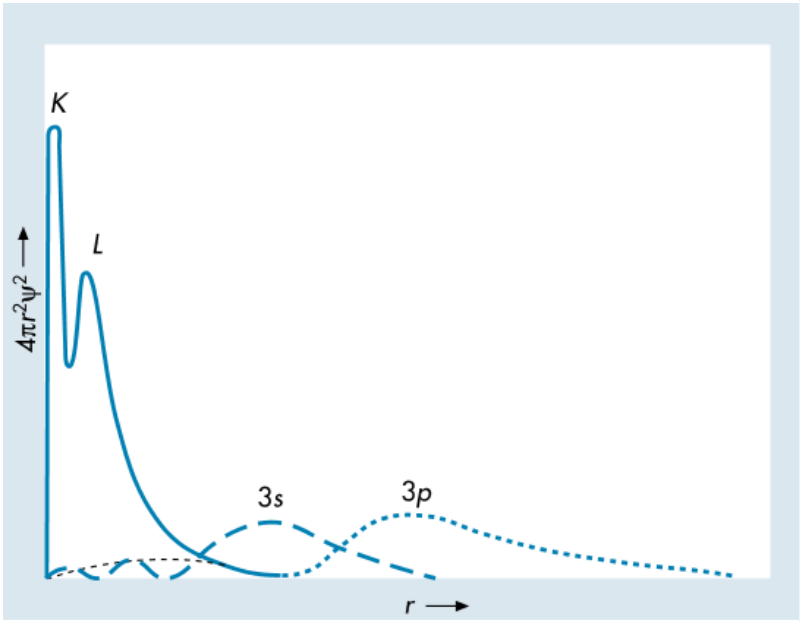


FIGURA 2.34 Distribuzione radiale della densità elettronica nell'atomo di sodio. L'area tratteggiata rappresenta la distribuzione dei dieci elettroni che occupano

La carica effettiva che agisce sugli elettroni periferici è pari a (Z – S) dove S rappresenta la cosiddetta **costante di schermo,** il cui valore è tanto più piccolo quanto più penetranti sono gli elettroni. Gli effetti congiunti di penetrazione e schermatura danno luogo ad una differenziazione dei livelli energetici corrispondenti ad orbitali di tipo differente.

INSERTO 2.3

La **carica nucleare effettiva**, *Z_{eff}, può essere definita come la carica apparente che agisce su un particolare elettrone. Z_{eff} è minore della carica nucleare Z, dal momento che ogni elettrone esterno è sottoposto all'attrazione del nucleo parzialmente schermato dagli elettroni interni. I valori della carica nucleare effettiva sono massimi per gli elettroni più vicini al nucleo (poco schermati), minimi per i più lontani (elettroni di valenza).*

La costante di schermo può essere calcolata mediante alcune semplici regole empiriche che prevedono la somma di diversi contributi:
1) un contributo 0 per gli elettroni che si trovano nei livelli ad energia superiore rispetto a quello dell'elettrone considerato;
2) un contributo di 0,35 per gli elettroni presenti nello stesso livello energetico;
3) un contributo di 0,85 per ciascun elettrone di tipo s o p che si trovi nel livello immediatamente sottostante;
4) un contributo pari ad 1 per ciascuno degli elettroni degli orbitali d o f sottostanti e per i rimanenti elettroni interni.
Calcoliamo come esempio il valore della carica nucleare effettiva che agisce sull'elettrone di valenza del potassio, K (Z=19).
La configurazione elettronica del potassio è la seguente: $1s^2\ 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$*, da cui:*

$$Z_{eff} = 19 - (8 \bullet 0{,}85) - (10 \bullet 1{,}0) = +2{,}2.$$

A parità di n l'energia cresce nell'ordine s< p< d< f. A parità di l, l'energia di un orbitale [n, l] è sempre inferiore a quella di un orbitale [(n + 1), l]: per esempio l'energia dell'orbitale 2s è minore di quella dell'orbitale 3s, così come l'energia del 3p è minore dell'energia del 4p.
Diversamente dall'atomo di idrogeno nel quale tutti gli orbitali con lo stesso valore di n hanno la stessa energia, negli atomi polielettronici sono degeneri soltanto gli orbitali aventi gli stessi valori di n e di l, cioe gli orbitali dello stesso tipo (p, d o f).
Come mostrato nella Figura 2.35, a partire da n = 3, le energie degli orbitali aventi valori di n diversi possono avere valori molto simili o addirittura si possono avere delle inversioni, per cui ad esempio l'energia dell'orbitale 3d è superiore a quella dell'orbitale 4s.

Una regola mnemonica permette di ricavare la successione dei livelli energetici in un atomo polielettronico. Dopo avere scritto sulla stessa riga gli orbitali aventi lo stesso numero quantico principale (vedi Figura 2.36), l'ordine relativo dei vari livelli viene ottenuto seguendo le varie diagonali via via dall'alto verso il basso.

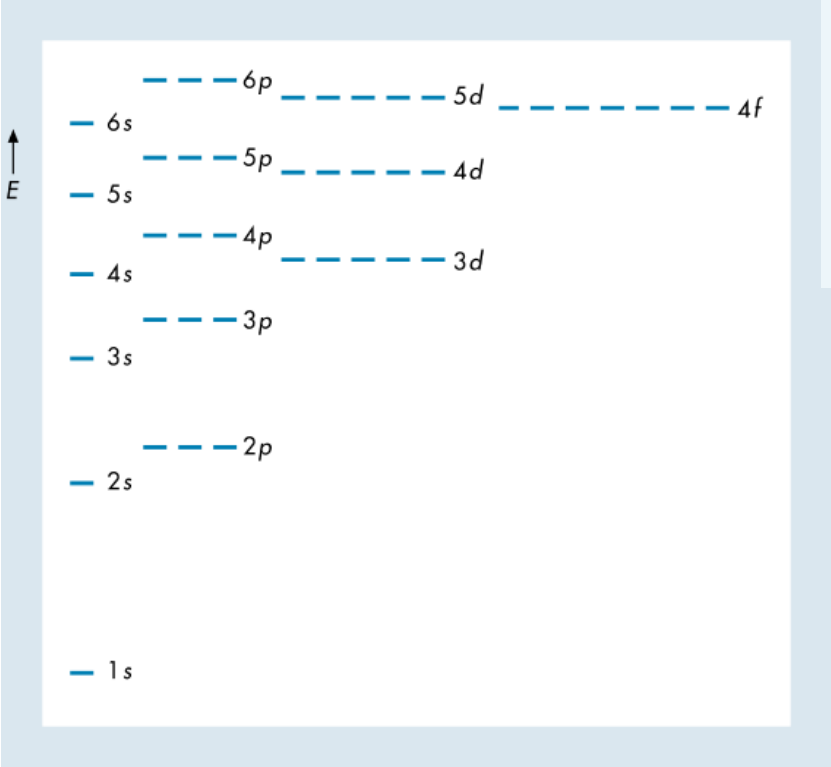


FIGURA 2.35 Successione dei livelli energetici negli atomi polielettronici.

Occorre tener presente che i valori delle energie dei diversi orbitali differiscono da elemento ad elemento e per elementi con numero atomico maggiore di 20 avvengono ulteriori inversioni delle posizioni relative di alcuni livelli energetici (vedi Figura 2.37).

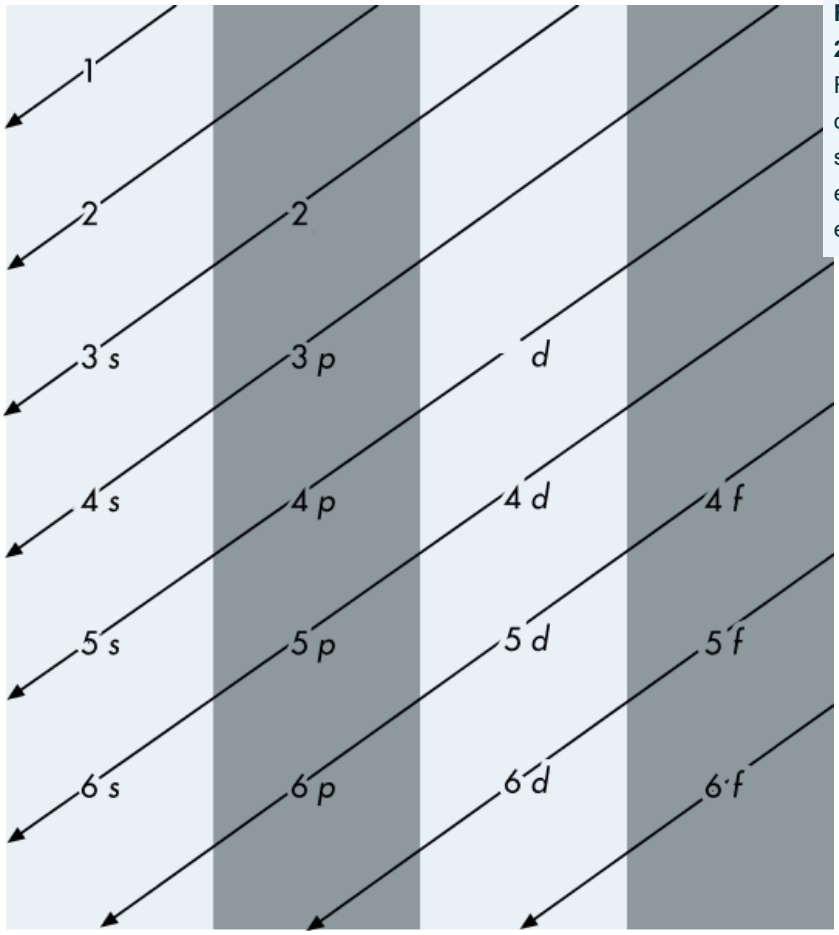


FIGURA 2.36
Regola per ottenere la succession e dei livelli energetici.

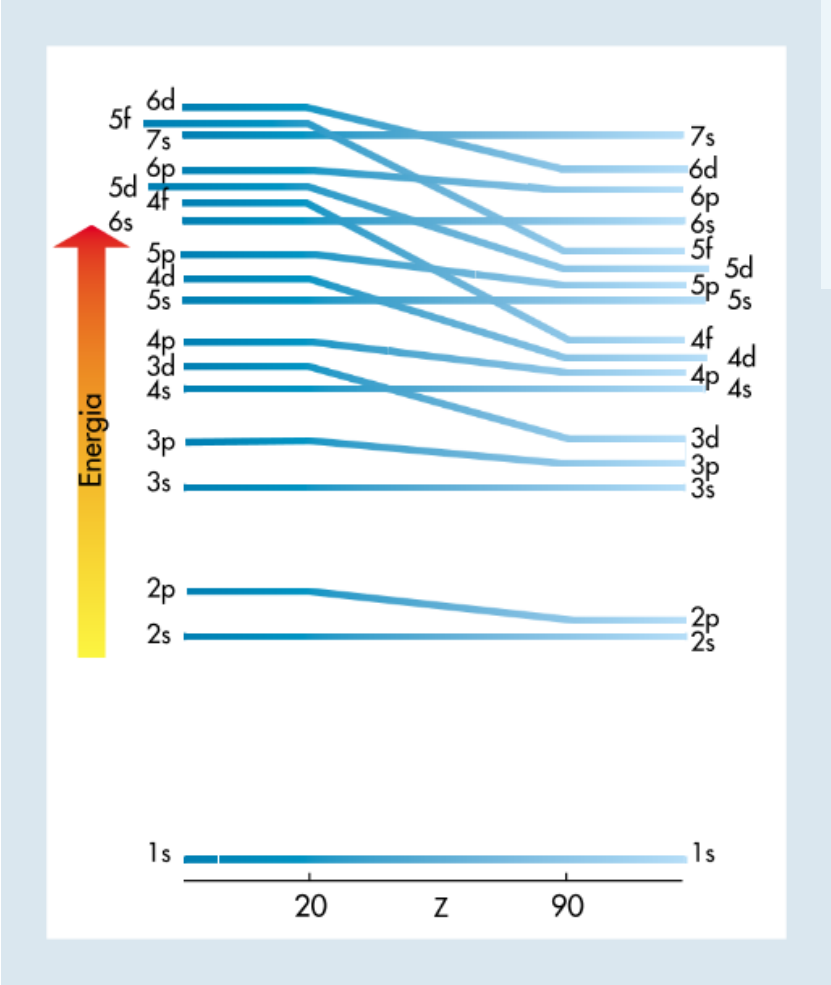


FIGURA 2.37 Spostamento dei livelli energetici con il numero atomico.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

2.14 Struttura elettronica degli atomi

Paul Dirac
(1902-1984)

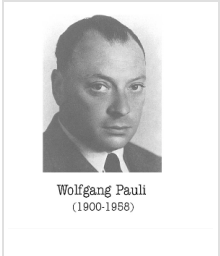
Come già visto, la risoluzione dell'equazione di Schrödinger permette di ottenere le funzioni d'onda che rappresentano i vari orbitali, in funzione dei tre numeri quantici n, l ed m. Nel 1928 Paul Dirac (1902–1984), tenendo conto della teoria della relatività, modificò l'equazione di Schrödinger e ottenne delle funzioni d'onda che dipendevano non solo dai tre numeri quantici, n, l, ed m, ma anche da un quarto numero quantico di spin, m_S, che poteva assumere soltanto i valori ± 1/2.

Si può quindi concludere che per definire completamente lo stato di un elettrone occorre conoscere una quaterna di numeri quantici dei quali tre individuano il tipo di orbitale e il quarto lo spin dell'elettrone.

La conoscenza dei livelli energetici dei vari orbitali permette di ricavare la distribuzione degli elettroni di ciascuna specie atomica nel suo stato fondamentale. Infatti gli elettroni di un atomo tendono ad occupare gli orbitali disponibili in ordine di energia crescente, a partire dall'orbitale ad energia minore. Ovviamente, poiché l'orbitale è una funzione matematica, parlare di occupazione di un orbitale da parte di un elettrone, è un modo di dire non molto corretto per indicare l'elettrone descritto da una determinata funzione d'onda.

Secondo il cosiddetto "**Aufbau Prinzip**" o **principio di costruzione**, è possibile ricavare la configurazione elettronica

degli atomi polielettronici partendo dall'atomo di idrogeno e aggiungendo via via un elettrone e un protone sino all'ottenimento dell'atomo neutro dell'elemento con il numero atomico desiderato.



Non è possibile sistemare tutti gli elettroni di un atomo nel primo livello di energia, poiché occorre tener presente il **principio di esclusione**, formulato da Wolfgang Pauli (1900–1958) nel 1925, che può essere così espresso : "**in un atomo non possono coesistere elettroni aventi tutti e quattro i numeri quantici eguali**". Ciò significa che, essendo ogni orbitale caratterizzato da tre numeri quantici n, l, ed m, nello stesso orbitale ψ_{nlm} possono trovarsi al massimo due elettroni che differiscono per il valore di m_S: se due elettroni avessero tutti e quattro i numeri quantici uguali, sarebbero gli stessi! Per esempio, col numero quantico principale, n = 1, avremo solo un orbitale, 1s, che conterrà solo due elettroni, uno dei quali avrà i seguenti numeri quantici: n = 1, l = 0, m = 0, $m_S = +1/2$ e l'altro, n = 1, l = 0, m = 0, $m_S = -1/2$.

Se due elettroni hanno lo stesso valore di spin, si dicono **a spin parallelo**; quando hanno spin opposti si dicono **a spin antiparallelo**. Secondo il principio di Pauli lo stesso orbitale può essere occupato da un solo elettrone (elettrone dispari o spaiato) o al massimo da due elettroni a spin antiparallelo (elettroni appaiati).

L'atomo di idrogeno (Z = 1) possiede un solo elettrone, per cui nello stato fondamentale questo elettrone occupa l'orbitale ad energia più bassa, cioè l'orbitale 1s. Per rappresentare la configurazione elettronica dei vari elementi possiamo usare la

simbologia nl^x dove n è il numero quantico principale, l il numero quantico secondario ed x è il numero di elettroni presenti nell'orbitale. La configurazione elettronica dell'idrogeno è quindi $1s^1$(uno esse uno).

L'atomo di elio (Z = 2) possiede due elettroni che, nello stato fondamentale, occupano entrambi lo stesso orbitale 1s, con spin antiparallelo. La configurazione elettronica dell'elio è $1s^2$ (uno esse due).

Un altro modo per rappresentare la configurazione elettronica degli elementi è quello di schematizzare ogni orbitale con un rettangolino (o casellina): se l'orbitale è occupato da un solo elettrone, si traccia dentro il rettangolino una freccia rivolta indifferentemente verso l'alto o verso il basso ($m_S = \pm 1/2$); se l'orbitale è occupato da due elettroni, si tracciano due frecce dirette in senso opposto:

H	$1s^1$	↑
He	$1s^2$	↑↓

L'atomo di litio (Z = 3) possiede tre elettroni dei quali due occupano l'orbitale 1s e il terzo occupa l'orbitale ad energia immediatamente superiore, cioe il 2s. La corrispondente configurazione elettronica è quindi $1s^2 2s^1$ o con un simbolismo più schematico [He] $2s^1$, poiché $1s^2$ è la configurazione elettronica dell'elio:

Li	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑

L'atomo di berillio (Z = 4), con quattro elettroni, ha la configurazione $1s^2\ 2s^2$ o [He] $2s^2$:

Nel boro (Z = 5) due elettroni occupano l'orbitale 1s, due elettroni l'orbitale 2s, mentre il quinto elettrone occupa uno dei tre orbitali 2p: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ o [He] $2s^2\ 2p^1$:

Poiché gli orbitali 2p hanno tutti la stessa energia, non è importante stabilire quale dei tre orbitali $2p_X$, $2p_Y$ o $2p_Z$ viene occupato dal singolo elettrone.

Per stabilire la configurazione elettronica degli elementi successivi al boro, bisogna tener conto che quando vengono occupati orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono in modo da occupare il numero massimo possibile di orbitali. Tale comportamento è espresso dalla **regola di Hund** o **principio della massima molteplicità** ed è legato alla forza di repulsione elettrone–elettrone che risulta minore quando gli elettroni si trovano spaiati in orbitali diversi piuttosto che accoppiati in uno stesso orbitale: **la configurazione di minima energia di un atomo è quella che presenta il maggior numero di elettroni a spin paralleli.**

Nell'atomo di carbonio (Z = 6) due elettroni occupano l'orbitale 1s, due elettroni l'orbitale 2s, mentre il quinto e il sesto elettrone piuttosto che occupare lo stesso orbitale p a spin antiparalleli, occupano due diversi orbitali di tipo p. La configurazione

elettronica viene comunque espressa come $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ o [He] $2s^2\ 2p^2$, essendo sottinteso che gli elettroni si trovino in due differenti orbitali p:

C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ [↑↓] [↑↓] [↑][↑][ ]

L'atomo di azoto (Z = 7) ha la configurazione $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ o [He] $2s^2\ 2p^3$, con tre elettroni che occupano i tre orbitali 2p con spin paralleli:

N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ [↑↓] [↑↓] [↑][↑][↑]

La configurazione dell'ossigeno (Z = 8) è $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ o [He] $2s^2\ 2p^4$, con uno dei due orbitali 2p occupato da due elettroni con spin opposti:

O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ [↑↓] [↑↓] [↑↓][↑][↑]

Con il fluoro (Z =9) si ha il riempimento di un secondo orbitale 2p:

F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ [↑↓] [↑↓] [↑↓][↑↓][↑]

Infine il neon (Z =10) presenta i tre orbitali 2p completamente riempiti:

Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ [↑↓] [↑↓] [↑↓][↑↓][↑↓]

Con il neon gli orbitali aventi n = 1 ed n = 2 sono completamente occupati. Per ottenere la configurazione elettronica degli elementi successivi, bisogna tenere sempre conto sia del principio di Pauli che della regola di Hund.

Il sodio (Z = 11) ha la configurazione [Ne] $3s^1$, il Mg (Z = 12) la configurazione [Ne] $3s^2$, l'Al (Z =13) la configurazione [Ne] $3s^2$ $3p^1$ e così via sino all'argon (Z =18) che completa il riempimento degli orbitali con n = 3 ed ha la configurazione [Ne] $3s^2$ $3p^6$.

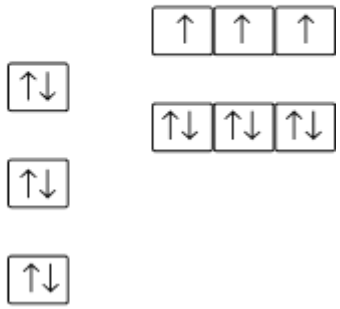
Proseguendo il riempimento degli orbitali bisogna tenere conto della reale successione dei livelli energetici per cui, per esempio, lo scandio (Z = 21) ha la configurazione [Ar] $4s^2$ $3d^1$, poiché l'energia degli orbitali 3d è inferiore a quella degli orbitali 4p.

Gli elettroni a più alta energia (elettroni esterni) vengono chiamati **elettroni di valenza** poiché, come vedremo successivamente, sono quelli che vengono impiegati nella formazione dei legami. Per esempio il sodio, [Ne] $3s^1$, possiede un solo elettrone di valenza mentre il fluoro, [He] $2s^2$ $2p^5$, ne possiede sette. Gli altri elettroni costituiscono invece il nocciolo interno dell'elemento e vengono chiamati **elettroni interni**.

Servendoci delle regole precedentemente esposte costruiamo la configurazione elettronica del fosforo e del ferro.

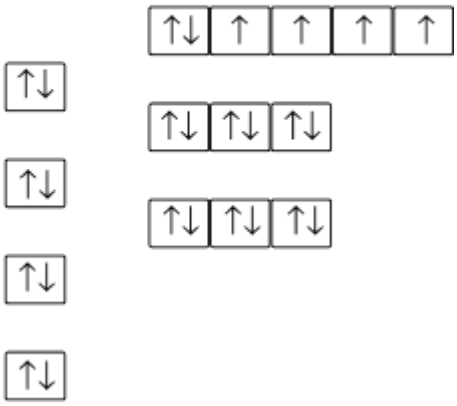
Il fosforo possiede 15 elettroni per cui verranno riempiti i vari orbitali in ordine di energia crescente secondo il seguente schema:

P $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$



La configurazione elettronica del ferro, che possiede 26 elettroni, è invece la seguente:

Fe $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$



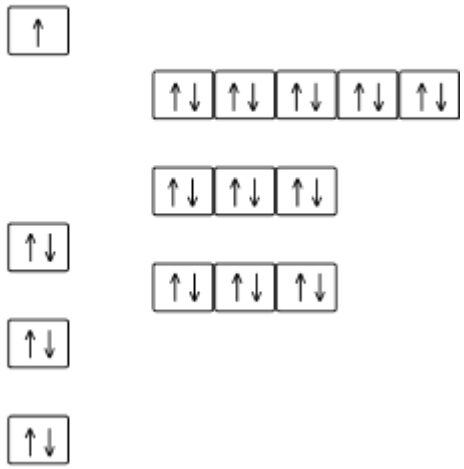
Consideriamo adesso la configurazione elettronica del rame (Z = 29). Se applichiamo il principio di Aufbaun, posizionando gli elettroni sugli orbitali ad energia crescente otterremo:

Cu $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^9$

In realtà tale configurazione è **errata** poiché, come già illustrato in Figura 2.37, per Z > 20 si hanno delle inversioni di alcuni livelli energetici. In tal caso l'energia degli orbitali 4s risulta maggiore di

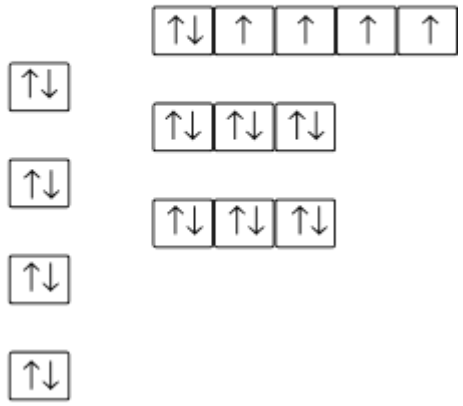
quella degli orbitali 3d che pertanto si riempiranno per primi secondo la seguente configurazione:

Cu $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}4s^1$



Esistono anche configurazioni nelle quali due livelli energetici sono talmente vicini da poter considerare gli orbitali degeneri. Per tali situazioni, in accordo alla regola di Hund, la configurazione corretta è quella con il maggior numero di elettroni a spin paralleli. Ad esempio nel cromo (Z = 24), dove i livelli 4s e 3d sono praticamente coincidenti, si ha la seguente configurazione:

Fe $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$



- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

2.1 Il magnesio è formato da tre isotopi aventi le seguenti masse ed abbondanze:

$$^{24}_{12}\text{Mg} = 23{,}993 \text{ uma}, 78{,}60\%;$$

$$^{25}_{12}\text{Mg} = 24{,}994 \text{ uma}, 10{,}11\%;$$

$$^{26}_{12}\text{Mg} = 25{,}991 \text{ uma}, 11{,}29\%.$$

Calcolare il peso atomico del magnesio.

2.2 Il gallio (Ga), il cui peso atomico è 69,72 uma, è un miscuglio di due isotopi: $^{69}_{31}Ga$ e $^{71}_{31}Ga$. Le masse in uma dei due isotopi sono rispettivamente 68,93 e 70,93 uma. Calcolare l'abbondanza percentuale di ciascun isotopo nel miscuglio.

2.3 Il rame (Cu), il cui peso atomico è 63,54, è composto da due isotopi, che possono essere indicati come $^{63}_{29}Cu$ e $^{65}_{29}Cu$, le cui percentuali sono 69,5% e 30,5% rispettivamente. Calcolare il peso atomico dell'isotopo $^{63}_{29}Cu$, sapendo che il peso atomico dell'isotopo $^{65}_{29}Cu$ è 64,95 uma.

2.4 Il cromo è presente in natura sotto forma di 4 isotopi: Cr (4,31%, 49,9461 uma); Cr (83,76%, 51,9405 uma); Cr (9,55%, 52,9407 uma); Cr (2,38%, 53,9389 uma). Calcolare la massa atomica del Cr.

2.5 Il cloro è presente in natura come miscela isotopica con composizione costante. Sapendo che la massa relativa del cloro naturale è 35,453 uma e che l'isotopo presente al 75,77% ha massa atomica relativa di 34,96885 uma, determinare la massa atomica relativa dell'isotopo presente per il restante 24,23%.

2.6 Determinare i numeri degli elettroni, dei protoni e dei neutroni nei seguenti isotopi:

a) $^{206}_{82}Pb$;

b) $^{23}_{11}Na$;

c) $^{238}_{92}U$;

d) $^{197}_{79}Au$.

2.7 Una stazione radio trasmette su una frequenza di 800 kHz (1 kHz = 10^3 Hz). Calcolare la lunghezza d'onda in metri.

2.8 Le lampade a vapori di sodio, che sono spesso usate per l'illuminazione stradale, emettono una luce gialla che ha una frequenza $5{,}10 \cdot 10^{14}$ Hz. Calcolare la lunghezza d'onda di questa luce in nanometri.

2.9 Calcolare l'energia in joule di una mole di fotoni avente la frequenza di 800 kHz.

2.10 Calcolare l'energia in joule di un singolo fotone di una luce verde con una lunghezza d'onda di 550 nm.

2.11 Definire i seguenti termini: a) luce visibile ed infrarossa; b) luce ultravioletta e raggi X; c) fotoni e mole di fotoni; d) quanto di energia; e) spettro atomico a righe.

2.12 Un fotone ha frequenza pari a 1015 Hz. Calcolare la massa di una mole di questi fotoni.

2.13 Determinare la lunghezza d'onda in nanometri di un elettrone che viaggia alla velocità di $6{,}0 \cdot 10^7$ cm $\cdot$ s^{-1}, ricordando che la "massa" di un elettrone è $9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g.

2.14 Determinare la lunghezza d'onda in nanometri di un atomo di xenon (Xe) che viaggia alla velocità di $2{,}4 \cdot 10^4$ cm $\cdot$ s^{-1}, sapendo che un atomo di Xe pesa $2{,}2 \cdot 10^{-22}$ g.

2.15 Un pallone del peso di 300 g viaggia alla velocità di 55 km $\cdot$ h^{-1}. Calcolare la lunghezza d'onda in nanometri associata al pallone.

2.16 Definire il principio di Heisenberg e commentare le principali conseguenze sul modello atomico di Bohr e su quello ondulatorio per quanto riguarda il significato di orbitale.

2.17 Descrivere le basi per l'applicazione dell'equazione d'onda, le relazioni tra i numeri quantici ed il significato di orbitale.

2.18 Descrivere la struttura elettronica dei seguenti atomi e ioni:

Si	(Z = 14),
Na	(Z = 11),
Mg^{2+}	(Z = 12),
Br	(Z = 35).

2.19 Descrivere il principio di Pauli e la regola di Hund con alcuni esempi.

2.20 Descrivere la struttura elettronica degli elementi Co (Z = 27), Ti (Z = 22), Ga (Z = 31) e Zn (Z = 30).

2.21 Scrivere i quattro numeri quantici di ciascuno degli elettroni esterni del carbonio.

2.22 Scrivere i numeri quantici dell'elettrone più esterno di ciascuno dei seguenti elementi: H, Li, Na, K, Rb e Cs.

2.23 Indicare la differenza tra "orbita" e "orbitale".

2.24 Calcolare la carica nucleare effettiva per uno dei due elettroni più esterni dello zinco.

2.25 Calcolare la carica nucleare effettiva per un elettrone 3p dello zinco.

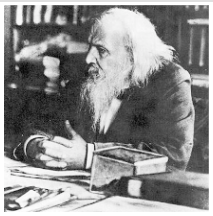
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

3 Il sistema periodico

Introduzione

Alla fine del diciottesimo secolo, man mano che venivano scoperti nuovi elementi si notò che alcuni di essi presentavano proprietà e comportamenti simili. Ciò spinse i chimici a ricercare e proporre dei criteri che permettessero di classificare i vari elementi in maniera sistematica.
Oggi gli elementi vengono ordinati nella cosiddetta **tavola periodica,** che contiene tutti gli elementi naturali ed artificiali fino ad oggi conosciuti, disposti in funzione della loro configurazione elettronica e raggruppati a seconda delle somiglianze riscontrate tra le loro proprietà.
La periodicità delle proprietà chimiche e fisiche degli elementi è estremamente utile perché permette per esempio di fare delle previsioni sulla loro reattività chimica, sul tipo di reazioni a cui essi possono partecipare, sulle famiglie di composti che possono essere formati e sulla loro struttura.
In questo capitolo saranno illustrati i principi generali che hanno portato alla costruzione della moderna tavola periodica. Inoltre saranno presentate alcune grandezze e proprietà generali degli elementi che sono direttamente collegate alla loro posizione nella tavola periodica.

3.1 Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità



Dmitrj Ivanovič Mendeleev (1834-1907)

Il chimico tedesco J. W. Dobereiner fu uno dei primi ricercatori che tentò una classificazione periodica degli elementi. Egli aveva notato che esistevano parecchi gruppi di tre elementi, che definì **triadi**, che possedevano proprietà chimiche simili, come per esempio litio, sodio e potassio, cloro, bromo e iodio o calcio, stronzio e bario. Questo tipo di classificazione si dimostrò insufficiente e grossolana, ma servì da stimolo per approfondimenti e studi successivi.

Nel 1863 l'inglese J. Newlands propose un altro criterio di classificazione, che chiamò **legge delle ottave,** basato sulla disposizione degli elementi in ordine crescente di peso atomico. Disponendo gli elementi in righe verticali di sette elementi ciascuna, le righe orizzontali venivano occupate da elementi con proprietà chimiche e fisiche analoghe. Questa teoria non ebbe tuttavia molta fortuna poiché presentava molte incongruenze e contraddizioni dovute al mancato inserimento degli elementi che non erano ancora stati scoperti.

Alcuni anni dopo, il russo D. I. Mendeleev e il tedesco L. Meyer, lavorando indipendentemente l'uno dall'altro, elaborarono un sistema di classificazione che si basava sulle relazioni tra le proprietà degli elementi e i rispettivi pesi atomici. In particolare Mendeleev elaborò una **tavola periodica** più completa poiché comprendeva elementi ancora non noti, dei quali riuscì a prevedere non solo l'esistenza ma anche le proprietà.

Mendeleev sistemò in una tabella gli elementi allora conosciuti, incolonnando in gruppi (o famiglie) quelli che avevano proprietà chimiche simili. Per rispettare la periodicità delle proprietà, riservò dei posti ad alcuni elementi ancora sconosciuti, che chiamò ekaboro, ekalluminio ed ekasilicio. Quando, negli anni seguenti, vennero scoperti lo scandio, il gallio e il germanio, si constatò che questi elementi avevano esattamente quelle proprietà che Mendeleev aveva previsto, ricavandole da quelle degli elementi vicini. Inoltre, usando la tavola periodica, Mendeleev fu in grado di correggere il peso atomico di alcuni elementi quali l'indio, il berillio e l'uranio.

La successiva scoperta dei gas nobili non provocò serie modificazioni nella tavola periodica, poiché questi elementi che avevano la caratteristica di non combinarsi con altri elementi, furono sistemati facilmente in un gruppo a parte. Tuttavia la classificazione secondo il peso atomico crescente mostrava un'incongruenza nel caso di tellurio e iodio, le cui proprietà risultavano diverse da quelle degli altri elementi dei gruppi dove rispettivamente risultavano collocati. Per eliminare tale incongruenza, Mendeleev invertì la posizione dei due elementi, supponendo erroneamente che la loro massa atomica fosse stata determinata in modo poco accurato. In realtà nel sistema periodico esistono altri tre casi per i quali si verifica un'inversione dei pesi atomici e cioè Ar–K, Co–Ni e Th–Pa.

Queste apparenti anomalie vennero chiarite nel 1913 da G. J. Moseley, il quale dimostrò che le proprietà chimiche degli elementi non sono una funzione periodica del peso atomico bensì del **numero atomico**, cioè del numero delle cariche positive (i protoni) possedute dal nucleo atomico. Ordinando gli elementi in

base al numero atomico crescente viene rispettata perfettamente la periodicità delle proprietà degli elementi. Il motivo per cui il peso atomico non procede sempre di pari passo con il numero atomico è dovuto al fatto che in natura gli elementi sono usualmente presenti come miscele di isotopi, che hanno lo stesso numero atomico ma diverso numero di massa. Il numero atomico viene usato come base della moderna definizione di **elemento chimico**, cioè **un insieme di atomi che hanno tutti lo stesso numero atomico.**

3.2 Rappresentazione del sistema periodico

Il sistema periodico è stato presentato negli anni sotto forme diverse. Nella Figura 3.1 è riportata la rappresentazione usata attualmente, detta a lunghi periodi, che venne proposta dal chimico danese J.Thomsen nel 1895: in essa gli elementi sono disposti in ordine di numero atomico crescente e sistemati in 7 file orizzontali chiamate **periodi**.

I periodi sono di lunghezza differente: il più corto comprende due elementi e il più lungo trentadue. Per evitare che lo schema della tavola periodica diventi eccessivamente lungo, separati dal corpo principale vi sono due periodi, che comprendono rispettivamente i 14 elementi che seguono il lantanio (Z=57) e i 14 elementi che seguono l'attinio (Z=89).

Il **primo periodo** contiene solamente gli elementi H ed He ed è chiamato **piccolissimo periodo**. Il secondo e il terzo periodo contengono otto elementi ciascuno: il **secondo periodo** contiene gli elementi dal Li al Ne ed è indicato come **primo periodo corto;** il **terzo periodo** comprende gli elementi dal Na all'Ar ed è chiamato **secondo periodo corto**.

A causa del riempimento degli orbitali di tipo d, il quarto e il quinto periodo consistono ciascuno di 18 elementi. Il **quarto periodo** comprende gli elementi dal K al Kr ed è chiamato **primo periodo lungo**. I primi due elementi e gli ultimi sei elementi del periodo assomigliano agli elementi che li precedono nei rispettivi gruppi. Invece i dieci elementi che vanno dallo Sc allo Zn non sono in relazione con gli altri elementi dei periodi precedenti e

costituiscono la **prima serie di transizione**. Il **quinto periodo** è chiamato **secondo periodo lungo** e contiene gli elementi dal Rb allo Xe. I dieci elementi che vanno dall' Y al Cd costituiscono la **seconda serie di transizione**.

Il **sesto periodo** contiene 32 elementi dal Cs al Rn ed è chiamato **primo periodo molto lungo**. Dopo il La si ha il riempimento degli orbitali di tipo f, con 14 elementi che vanno dal Ce al Lu e che costituiscono la **prima serie di transizione interna.** Questi elementi sono detti **lantanidi** e sono caratterizzati dall'avere una spiccatissima somiglianza nelle loro proprietà chimiche e fisiche. Dopo il Lu riprende il riempimento degli orbitali d che termina con il Hg: questi elementi, assieme con La e i lantanidi, costituiscono la **terza serie di transizione**.

Il **settimo periodo** è largamente incompleto e contiene gli elementi che costituiscono la **seconda serie di transizione interna**. Questi elementi, chiamati **attinidi,** formano una serie del tutto analoga a quella dei lantanidi poiché sono caratterizzati dal riempimento di orbitali interni di tipo f. Con l'attinio comincia la **quarta serie di transizione** che contiene oltre a Th, Pa e U, i cosiddetti **elementi transuranici,** cioè quegli elementi che hanno un numero atomico superiore a quello dell'uranio (Z = 92). Tali elementi non esistono in natura e sono stati ottenuti artificialmente. Negli ultimi anni sono stati identificati elementi sino al numero atomico 111, ed è stato trovato un accordo in seno alla IUPAC per l'attribuzione dei nomi.

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

3.3 La struttura della tavola periodica

La caratteristica fondamentale della tavola periodica è la sistemazione degli elementi in modo tale che quelli con proprietà chimiche e fisiche simili si trovano in colonne verticali dette **gruppi**. Gli elementi appartenenti allo stesso gruppo sono caratterizzati dal fatto di avere lo stesso numero di elettroni esterni per cui la struttura del sistema periodico è una conseguenza diretta dell'ordine con cui gli elettroni riempiono gli orbitali atomici.

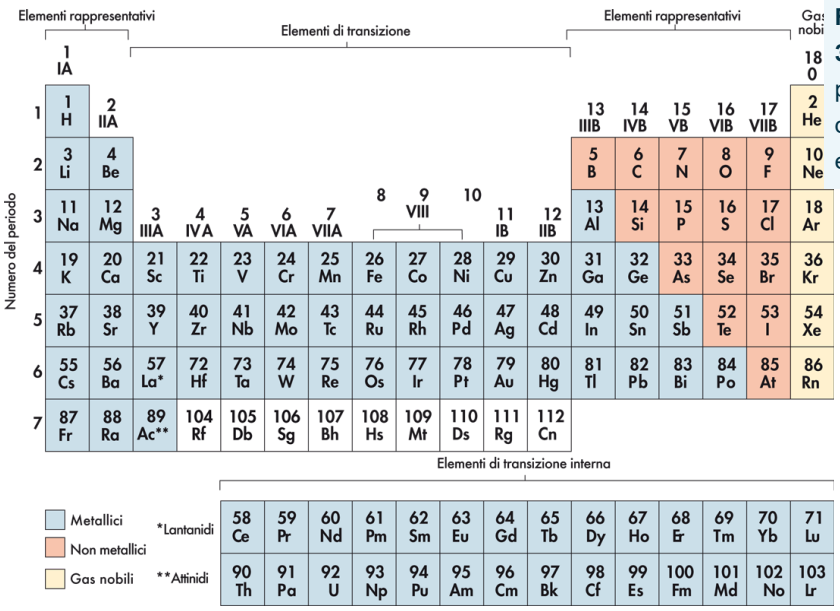


FIGURA 3.1 Tavola periodica degli elementi

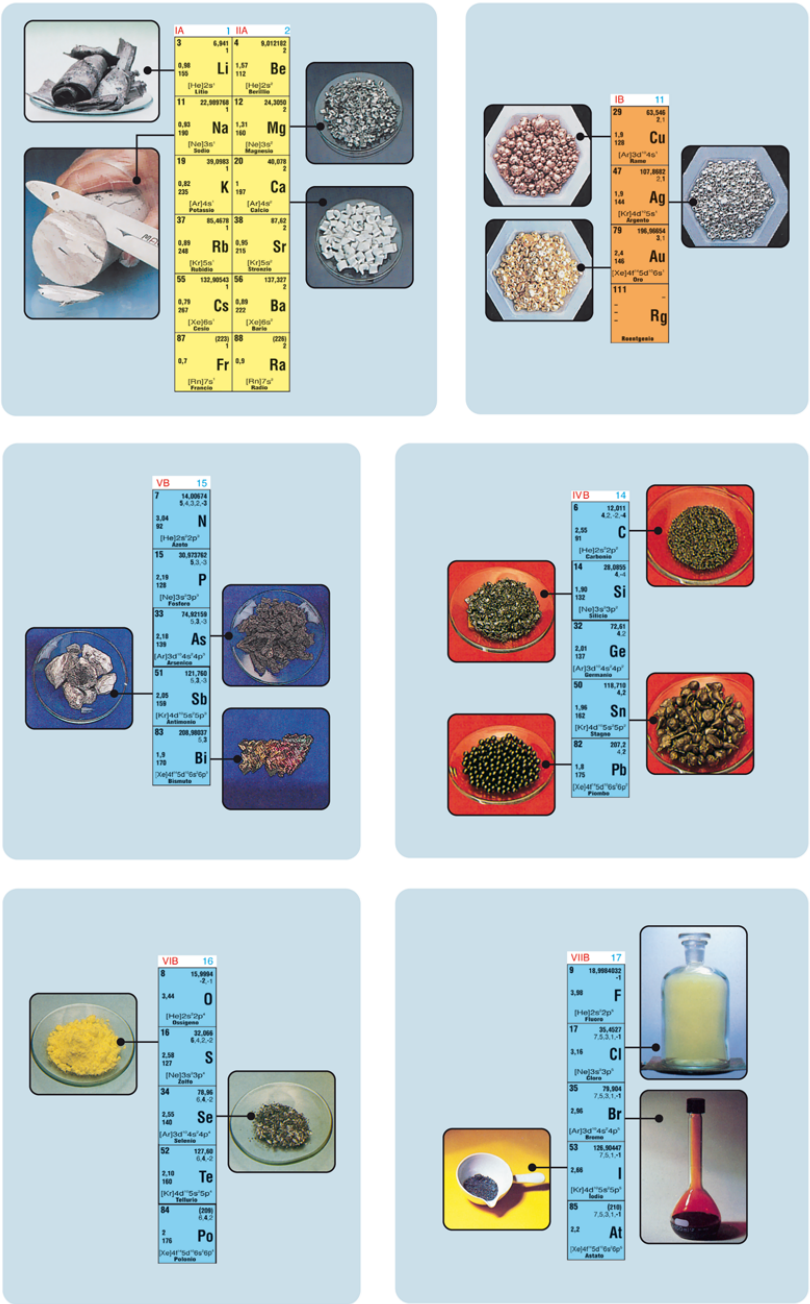
La lunghezza crescente dei periodi è dovuta all'aumento del numero di orbitali disponibili, al crescere del numero quantico principale **n**.

Il numero del periodo a cui appartiene un elemento corrisponde al valore del livello energetico dei suoi elettroni più esterni: lo zolfo appartiene al terzo periodo perché ha la configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.
Negli elementi di transizione, gli orbitali **d** sono sempre preceduti dagli orbitali **s** che hanno un numero quantico principale superiore di un'unità: per esempio lo scandio ha la configurazione $4s^2 3d^1$. Invece, negli elementi di transizione interna, gli elettroni occupano progressivamente gli orbitali **f** che sono preceduti da un coefficiente di due unità inferiore al numero del periodo: il cerio, che fa parte dei lantanidi, appartiene al periodo con n = 6 ed ha la configurazione esterna $6s^2 4f^1 5d^1$.
La tavola comunemente usata è formata da gruppi numerati da I a 0, divisi in **gruppi principali** o **sottogruppi**. Per gli **elementi tipici** o **rappresentativi**, il numero del gruppo corrisponde al numero totale degli elettroni di valenza: ad esempio gli elementi del gruppo VII B hanno la configurazione elettronica esterna $ns^2 np^5$. Per gli **elementi di transizione**, il numero del sottogruppo, tranne poche eccezioni, coincide con il numero di elettroni presenti negli orbitali di tipo d.
Gli elementi corrispondenti ai gruppi del ferro, del cobalto e del nichel, vengono raggruppati in unico gruppo VIII, poiché esistono notevoli analogie di comportamento non solo tra elementi dello stesso gruppo ma anche tra quelli dello stesso periodo.
I lantanidi e gli attinidi, nei quali si ha il progressivo riempimento degli orbitali di tipo f, appartengono tutti al gruppo III A e sono chiamati **elementi di transizione interna**.
Alcuni gruppi hanno una denominazione propria: al gruppo I A appartengono i **metalli alcalini**, al gruppo I B i **metalli da**

conio, al gruppo II A i **metalli alcalino–terrosi**. Il gruppo VI B è quello dei **calcogeni**, il gruppo VII B quello degli **alogeni** ed infine il gruppo 0 è detto dei **gas nobili**. Tutti i rimanenti gruppi prendono il nome dell'elemento con numero atomico più basso. I lantanidi sono pure detti **terre rare**.

Recentemente la **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha suggerito di numerare i gruppi da 1 a 18.

La conoscenza della posizione che un elemento occupa nella tavola periodica (vedi Figura 3.1) permette di ricavare facilmente la sua configurazione elettronica esterna. Ad esempio, il titanio (Ti), il cui numero atomico è 22, avrà la configurazione elettronica esterna $3d^2 4s^2$ poiché questo elemento appartiene al secondo gruppo della prima serie dei metalli transizionali. Per il bario (Ba), il cui numero atomico è 56, la configurazione elettronica esterna sarà $6s^2$ perché esso è il secondo elemento del sesto periodo, mentre l'antimonio (Sb), il cui numero atomico è 51, avrà la configurazione esterna $4d^{10}\ 5s^2 5p^3$ essendo il terzo tra gli elementi del quinto periodo che corrispondono al riempimento degli orbitali 5p.



Alcuni elementi della tavola periodica

- Forum

- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

3.4 Descrizione della tavola periodica

Come mostrato nella Figura 3.2, la tavola periodica può essere suddivisa in 4 blocchi principali, che prendono il nome dal tipo di orbitali occupati dagli elettroni più esterni.

I metalli alcalini e alcalino–terrosi appartengono al **blocco s** poiché corrispondono al riempimento degli orbitali **ns**. Gli elementi degli altri gruppi principali riempiono gli orbitali **np** per cui il loro insieme viene indicato come **blocco p**. Gli elementi di transizione costituiscono il **blocco d,** mentre gli elementi di transizione interna (lantanidi e attinidi) fanno parte del **blocco f**.

Occorre notare che l'idrogeno, seppure presenti un solo elettrone di tipo s, possiede proprietà completemente diverse da quelle degli elementi del gruppo I A. Al contrario l'elio, pur non possedendo elettroni di tipo p, presenta le stesse caratteristiche dei gas nobili del gruppo 0. Questi elementi, chiamati pure **gas inerti**, presentano strutture di particolare stabilità corrispondenti alla completa saturazione di tutti gli orbitali s e p corrispondenti ad un determinato valore del numero quantico principale. Per esempio la configurazione elettronica del Ne è $1s^2 2s^2 2p^6$, quella dell'Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Queste configurazioni possono essere schematizzate come [Ne] e [Ar].

Esaminiamo con maggiore dettaglio la ripartizione degli elementi nei vari gruppi. Nel quarto periodo lo Sc (Z=21) ha proprietà diverse da quelle dell'Al poiché cominciano a riempirsi gli orbitali di tipo d. Con lo scandio comincia la prima serie degli elementi di

transizione, caratterizzati da due elettroni in un orbitale 4s e dal progressivo riempimento degli orbitali di tipo 3d. Gli elementi di transizione mostrano alcune irregolarità nel riempimento degli orbitali **d** dovute al fatto che gli orbitali 4s e 3d, 5s e 4d, 6s e 5d hanno energie molto simili tra loro. Ad esempio il cromo ha la configurazione: [Ar] $4s^1 3d^5$ invece della prevista $4s^2 3d^4$ poiché la presenza di orbitali d completi o semicompleti dà luogo a configurazioni elettroniche di particolare stabilità, come confermato per esempio nel caso del rame, Cu: [Ar] $4s^1 3d^{10}$, del molibdeno, Mo: [Kr] $5s^1 4d^5$, dell'argento, Ag: [Kr] $5s^1 4d^{10}$, dell'oro, Au: [Xe] $6s^1 5d^{10}$. Con lo Zn gli orbitali 3d sono completamente riempiti e comincia il riempimento degli orbitali 4p: gli elementi dal Ga al Kr presentano quindi proprietà simili a quelle degli elementi dei corrispondenti gruppi del secondo e del terzo periodo. Nel quinto periodo con l'ittrio comincia il riempimento degli orbitali 4d ed inizia la seconda serie di elementi transizionali che finisce con il cadmio.

Nel sesto periodo, il Ce (Z = 58) ha proprietà molto simili a quelle del lantanio e dissimili da quelle del Ti e dello Zr. Ciò è dovuto al fatto che con il cerio inizia la prima serie degli elementi di transizione interna in cui vengono riempiti i 7 orbitali di tipo f che hanno energia inferiore a quella degli orbitali 5d.

Le somiglianze chimiche tra questi elementi sono molto marcate poiché i due orbitali esterni rimangono quasi immutati.

Dopo il Lu troviamo l'Hf con il quale inizia una normale serie di transizione. Questa serie si completa con il Hg, dopo il quale vengono riempiti gli orbitali 6p.

Nel settimo periodo l'attinio costituisce il primo membro della seconda serie degli elementi di transizione interna degli attinidi,

che ricordano nelle loro proprietà il lantanio.
Per i lantanidi e gli attinidi si possono notare molte irregolarità nella distribuzione degli elettroni ed alcune configurazioni risultano incerte poiché le energie degli orbitali 6s, 4f e 5d o 7s, 5f e 6d sono simili tra loro. Nella Tabella 3.1 sono riportate le configurazioni elettroniche dei vari elementi.

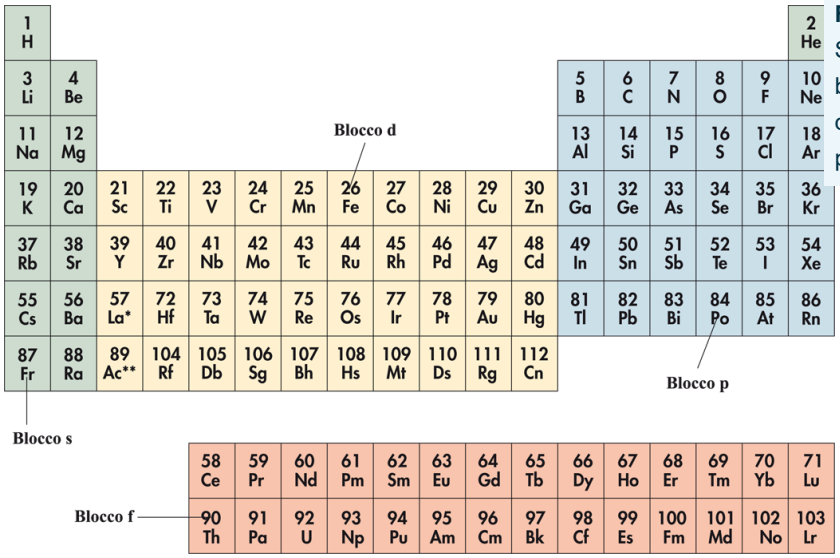


FIGURA 3.2 Struttura a blocchi della tavola periodica.

TABELLA 3.1 **Configurazione elettronica degli elementi nello stato fondamentale**

1	**H**	$1s^1$				
2	**He**	$1s^2$				
3	**Li**	He	$2s^1$			
4	**Be**	He	$2s^2$			
5	**B**	He	$2s^2$	$2p^1$		
6	**C**	He	$2s^2$	$2p^2$		
7	**N**	He	$2s^2$	$2p^3$		
8	**O**	He	$2s^2$	$2p^4$		
9	**F**	He	$2s^2$	$2p^5$		
10	**Ne**	He	$2s^2$	$2p^6$		
11	**Na**	Ne	$3s^1$			
12	**Mg**	Ne	$3s^2$			
13	**Al**	Ne	$3s^2$	$3p^1$		
14	**Si**	Ne	$3s^2$	$3p^2$		
15	**P**	Ne	$3s^2$	$3p^3$		
16	**S**	Ne	$3s^2$	$3p^4$		
17	**Cl**	Ne	$3s^2$	$3p^5$		
18	**Ar**	Ne	$3s^2$	$3p^6$		
19	**K**	Ar			$4s^1$	
20	**Ca**	Ar			$4s^2$	
21	**Sc**	Ar	$3d^1$		$4s^2$	
22	**Ti**	Ar	$3d^2$		$4s^2$	
23	**V**	Ar	$3d^3$		$4s^2$	
24	**Cr**	Ar	$3d^5$		$4s^1$	
25	**Mn**	Ar	$3d^5$		$4s^2$	
26	**Fe**	Ar	$3d^6$		$4s^2$	
27	**Co**	Ar	$3d^7$		$4s^2$	
28	**Ni**	Ar	$3d^8$		$4s^2$	
29	**Cu**	Ar	$3d^{10}$		$4s^1$	
30	**Zn**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	
31	**Ga**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^1$
32	**Ge**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^2$
33	**As**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^3$
34	**Se**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^4$
35	**Br**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^5$
36	**Kr**	Ar	$3d^{10}$		$4s^2$	$4p^6$
37	**Rb**	Kr			$5s^1$	
38	**Sr**	Kr			$5s^2$	
39	**Y**	Kr	$4d^1$		$5s^2$	
40	**Zr**	Kr	$4d^2$		$5s^2$	
41	**Nb**	Kr	$4d^4$		$5s^1$	
42	**Mo**	Kr	$4d^5$		$5s^1$	
43	**Tc**	Kr	$4d^5$		$5s^2$	
44	**Ru**	Kr	$4d^7$		$5s^1$	
45	**Rh**	Kr	$4d^8$		$5s^1$	
46	**Pd**	Kr	$4d^{10}$			
47	**Ag**	Kr	$4d^{10}$		$5s^1$	
48	**Cd**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	
49	**In**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^1$
50	**Sn**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^2$
51	**Sb**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^3$
52	**Te**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^4$
53	**I**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^5$
54	**Xe**	Kr	$4d^{10}$		$5s^2$	$5p^6$
55	**Cs**	Xe			$6s^1$	
56	**Ba**	Xe			$6s^2$	
57	**La**	Xe		$5d^1$	$6s^2$	
58	**Ce**	Xe	$4f^1$	$5d^1$	$6s^2$	
59	**Pr**	Xe	$4f^3$		$6s^2$	
60	**Nd**	Xe	$4f^4$		$6s^2$	
61	**Pm**	Xe	$4f^5$		$6s^2$	
62	**Sm**	Xe	$4f^6$		$6s^2$	
63	**Eu**	Xe	$4f^7$		$6s^2$	
64	**Gd**	Xe	$4f^7$	$5d^1$	$6s^2$	
65	**Tb**	Xe	$4f^9$		$6s^2$	
66	**Dy**	Xe	$4f^{10}$		$6s^2$	
67	**Ho**	Xe	$4f^{11}$		$6s^2$	
68	**Er**	Xe	$4f^{12}$		$6s^2$	
69	**Tm**	Xe	$4f^{13}$		$6s^2$	
70	**Yb**	Xe	$4f^{14}$		$6s^2$	
71	**Lu**	Xe	$4f^{14}$	$5d^1$	$6s^2$	
72	**Hf**	Xe	$4f^{14}$	$5d^2$	$6s^2$	
73	**Ta**	Xe	$4f^{14}$	$5d^3$	$6s^2$	
74	**W**	Xe	$4f^{14}$	$5d^4$	$6s^2$	
75	**Re**	Xe	$4f^{14}$	$5d^5$	$6s^2$	
76	**Os**	Xe	$4f^{14}$	$5d^6$	$6s^2$	
77	**Ir**	Xe	$4f^{14}$	$5d^7$	$6s^2$	
78	**Pt**	Xe	$4f^{14}$	$5d^9$	$6s^1$	
79	**Au**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^1$	
80	**Hg**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	
81	**Tl**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^1$
82	**Pb**	Xe	$4f^{14}$	$5d^1$	$6s^2$	$6p^2$
83	**Bi**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^3$
84	**Po**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^4$
85	**At**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^5$
86	**Rn**	Xe	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^6$
87	**Fr**	Rn			$7s^1$	
88	**Ra**	Rn			$7s^2$	
89	**Ac**	Rn		$6d^1$	$7s^2$	
90	**Th**	Rn		$6d^2$	$7s^2$	
91	**Pa**	Rn	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$	
92	**U**	Rn	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$	
93	**Np**	Rn	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$	
94	**Pu**	Rn	$5f^6$		$7s^2$	
95	**Am**	Rn	$5f^7$		$7s^2$	
96	**Cm**	Rn	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$	
97	**Bk**	Rn	$5f^9$		$7s^2$	
98	**Cf**	Rn	$5f^{10}$		$7s^2$	
99	**Es**	Rn	$5f^{11}$		$7s^2$	
100	**Fm**	Rn	$5f^{12}$		$7s^2$	
101	**Md**	Rn	$5f^{13}$		$7s^2$	
102	**No**	Rn	$5f^{14}$		$7s^2$	
103	**Lr**					
104	**Rf**					
105	**Db**					
106	**Sg**					
107	**Bh**					
108	**Hs**					
109	**Mt**					
110	**Ds**					
111	**Rg**					
112	**Cn**					

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

3.5 Proprietà periodiche degli elementi

Le proprietà chimiche e fisiche degli elementi sono determinate dalle loro configurazioni elettroniche e sono quindi funzione periodica del numero atomico. Alcune di queste proprietà, come le dimensioni atomiche, l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica, saranno presentate in questo capitolo e verrà inoltre spiegato qualitativamente come queste proprietà variano lungo un gruppo o un periodo della tavola periodica.

3.5.1 Dimensioni atomiche

La determinazione delle dimensioni di un atomo non è un problema di facile risoluzione poiché la nube elettronica di un atomo non ha dei contorni esattamente definiti. Inoltre il raggio di un atomo può dipendere dal numero e dal tipo di atomi con cui è legato in un determinato composto.

Il **volume atomico** di un elemento può essere calcolato dividendo il suo peso atomico per la densità. Nel 1870 L. Meyer diagrammando i valori dei volumi atomici dei vari elementi in funzione del numero atomico rilevò una variazione periodica di questa grandezza. Come mostrato nella Figura 3.3, i volumi atomici risultano massimi per i metalli alcalini e hanno dei valori minimi per gli elementi centrali dei vari periodi. Il progressivo aumento dell'altezza dei massimi indica che il volume atomico degli elementi che appartengono allo stesso gruppo cresce al crescere del numero atomico.

Il volume atomico così calcolato è un'indicazione solo qualitativa delle dimensioni atomiche. Infatti la densità di un elemento dipende dalla temperatura e dalla sua struttura cristallina, per cui un elemento quale il carbonio, che può esistere sotto diverse forme cristalline (es. grafite e diamante), dovrebbe presentare paradossalmente valori diversi delle sue dimensioni.

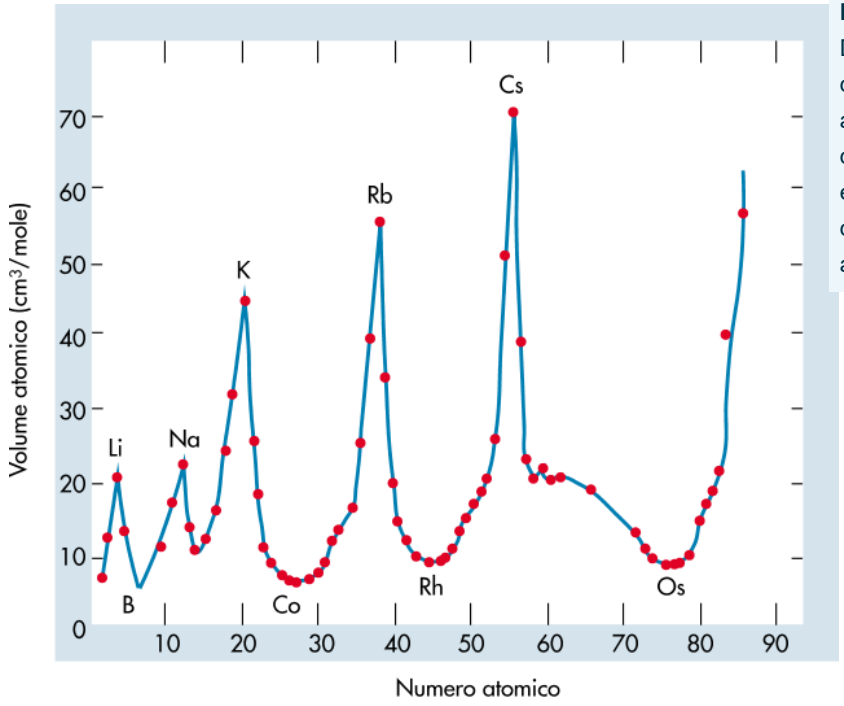


FIGURA 3.3 Dipendenza del volume atomico degli elementi dal numero atomico.

I **raggi atomici** dei vari elementi possono essere ricavati misurando sperimentalmente le distanze tra i nuclei di due atomi uguali nei solidi o nelle molecole gassose. Considerando gli atomi come particelle sferiche, il valore del raggio atomico viene assunto pari alla metà della distanza tra i centri dei due atomi adiacenti (vedi Figura 3.4).

I raggi atomici dei vari elementi sono riportati nella Figura 3.5, dove i cerchi rappresentano le dimensioni relative degli atomi.

Per gli elementi dei gruppi principali, i raggi atomici aumentano procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo e diminuiscono se ci si sposta da sinistra a destra lungo un periodo. Le variazioni delle dimensioni atomiche possono essere spiegate tenendo conto dell'attrazione che il nucleo esercita sugli elettroni e della repulsione reciproca che si verifica tra questi. Infatti, lungo un gruppo, l'aumento del numero atomico comporta un incremento del numero quantico principale, per cui gli elettroni esterni vengono a trovarsi ad una distanza maggiore dal nucleo e conseguentemente il raggio atomico cresce.

FIGURA 3.5 Raggi atomici di alcuni elementi, espressi in picometri (1 pm = 10^{-12} m). Alcuni valori si riferiscono a

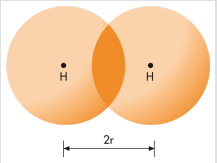


FIGURA 3.4 Distanza tra gli atomi e raggio atomico dell'idrogeno nella molecola H_2.

Spostandosi lungo un periodo non si ha variazione del numero quantico principale, ma l'aumento della carica nucleare determina una maggiore attrazione degli elettroni di valenza da parte del nucleo per cui si ha contrazione del volume atomico dell'atomo e conseguente diminuzione del suo raggio.

Gli elementi delle serie di transizione non presentano variazioni notevoli dei raggi atomici con il numero atomico. Questo comportamento può esssere spiegato tenendo conto che il progressivo aumento della carica nucleare risulta bilanciato dall'azione schermante esercitata dagli elettroni più interni di tipo d sugli elettroni più esterni di tipo s.

La perdita o l'acquisto di un elettrone da parte di un atomo lo trasforma in una particella carica positivamente o negativamente, che prende il nome di **ione** (gli ioni positivi vengono chiamati **cationi**, quelli negativi **anioni**). Come mostrato nella Figura 3.6, i **raggi ionici** dei vari elementi possono essere ottenuti assumendo che la distanza tra i nuclei degli ioni adiacenti in un cristallo ionico (vedi Capitolo 4) sia pari alla somma dei raggi del catione e dell'anione.

Le dimensioni di un atomo sono determinate dalle forze di attrazione esercitate sugli elettroni esterni dalla carica nucleare effettiva, Z_{eff}. L'entità di Z_{eff} dipende dalla carica nucleare positiva e dall'azione schermante degli elettroni più interni. Quando un atomo è trasformato in ione positivo, si ha una contrazione del suo volume poiché si verifica un aumento netto della carica nucleare effettiva dovuto alla diminuzione del numero degli elettroni. Al contrario uno ione negativo è sempre più grande dell'atomo neutro dal quale deriva, poiché vi è una diminuzione della carica effettiva del nucleo. Nella Figura 3.7 è mostrato un confronto tra le dimensioni di alcuni atomi e dei loro ioni.

Anche i raggi ionici, come i raggi atomici, mostrano variazioni regolari con il numero atomico. Il raggio ionico aumenta quando ci si sposta verso il basso lungo un gruppo poiché gli elettroni si trovano a distanze via via crescenti dal nucleo.

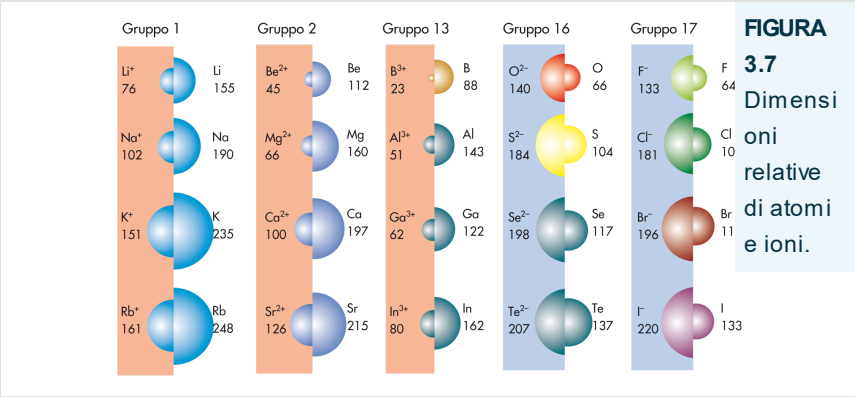


FIGURA 3.7 Dimensioni relative di atomi e ioni.

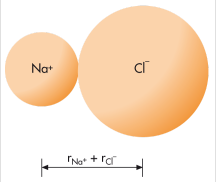


FIGURA 3.6 Distanza interionica e raggi ionici in un cristallo di NaCl.

TABELLA 3.2 Raggi di ioni positivi e negativi isoelettronici

Ione	F^-	Na^+	Cl^-	K^+	Br^-	Rb^+
Raggio ionico (in pm)	133	102	181	151	196	161

Confrontando ioni positivi e negativi con lo stesso numero di elettroni (F^- ed Na^+, Cl^- e K^+, Br^- e Rb^+) si osserva che il raggio dello ione negativo è più grande poiché la sua carica nucleare per elettrone è più piccola e di conseguenza la nuvola elettronica risulta più espansa (Tabella 3.2).

Al contrario se consideriamo una serie di ioni positivi isoelettronici, cioè una serie di ioni aventi lo stesso numero di elettroni (Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}), il raggio ionico diminuisce all'aumentare del numero atomico poiché cresce progressivamente la carica nucleare per elettrone (Tabella 3.3).

TABELLA 3.3 Raggi di ioni positivi isoelettronici

Ione	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Raggio ionico (in pm)	102	66	51

3.5.2 Energia di ionizzazione

Si definisce **energia di ionizzazione** l'energia necessaria per allontanare uno degli elettroni più esterni a distanza infinita da un atomo isolato che si trova allo stato gassoso, trasformandolo in uno ione positivo:

$$A(g) \longrightarrow A^{+}(g) + e^{-}$$

L'energia di ionizzazione fornisce una misura della forza con cui un atomo lega l'elettrone, per cui in definitiva dà una misura quantitativa della stabilità della struttura elettronica dell'atomo isolato.

L'energia richiesta per allontanare il primo elettrone da un atomo è detta **energia di prima ionizzazione**, quella necessaria per allontanare un secondo elettrone **energia di seconda ionizzazione**, e così via.

L'energia di ionizzazione, **EI**, viene riferita ad una mole di atomi e viene espressa in $kJ \cdot mol^{-1}$. Nella Tabella 3.4 sono riportate le energie di prima ionizzazione per molti degli elementi della tavola periodica.

L'energia di ionizzazione varia periodicamente con il numero atomico. Come si può osservare nella Figura 3.8, tranne alcune eccezioni, l'energia di ionizzazione aumenta da sinistra verso destra lungo un periodo per poi diminuire bruscamente quando comincia il periodo successivo.

TABELLA 3.4 Energie di prima ionizzazione (EI), affinità elettroniche (AE) ed elettronegatività (x) degli elementi *

	1																	2
	H																	He
EI	1310																	2372
AE	− 67,4																	—
x	2,20																	
	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
EI	519	900											799	1088	1406	1314	1682	2080
AE	− 59,6	+18,4											−31,8	−119,7	−4,6	−141,8	−349,4	
x	0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	—
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
EI	498	736											577	787	1063	1000	1255	1519
AE	− 53,9												−50,2	−138,1	−75,3	−199,6	−356,1	
x	0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	—
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
EI	418	590	632	661	653	653	715	761	757	736	745	904	577	782	966	941	1142	1351
AE	− 48,4																−333,0	
x	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,8	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	—
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
EI	402	548	636	669	653	695	699	724	745	803	732	866	556	707	833	870	1008	1351
AE																	−304,2	
x	0,82	0,95	1,22	1,33	1,6	2,16	1,9	2,28	2,2	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,10	2,66	—
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
EI	377	502	540	531	577	770	761	841	887	866	891	1008	590	715	774	—	—	1038
AE																		
x	0,79	0,89	1,10	1,3	1,5	2,36	1,9	2,2	2,2	2,28	2,54	2,00	2,04	2,33	2,02	2,0	2,2	—

**EI* ed *AE* sono espresse in kilojoule per mole; *x* è l'elettronegatività di Pauling.

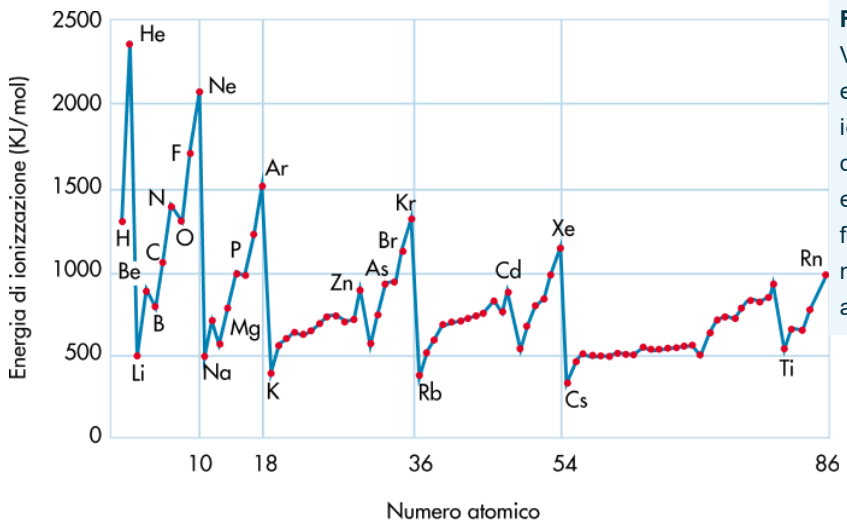


FIGURA 3.8 Valori delle energie di ionizzazione degli elementi in funzione del numero atomico.

Gli elementi che presentano i più alti valori di energia di ionizzazione sono i gas nobili, mentre quelli con i valori più bassi sono i metalli alcalini. L'elio possiede il valore massimo dell'energia di ionizzazione mentre il cesio presenta il valore più basso.

Gli alti valori delle energie di ionizzazione degli elementi del gruppo 0 indicano una configurazione particolarmente stabile

dalla quale è molto difficile rimuovere un elettrone. Invece i bassi valori delle energie di ionizzazione riscontrati per i metalli alcalini sono correlati con una struttura particolarmente stabile degli ioni che si ottengono per rimozione di un elettrone, cioè la stessa configurazione dei gas nobili.

L'aumento dei valori dell'energia di ionizzazione lungo un periodo è giustificato dall'aumento costante della carica nucleare al crescere del numero atomico e dalla continua diminuzione delle dimensioni atomiche. Infatti, l'aumento della forza di attrazione e la maggiore vicinanza al nucleo rendono sempre più difficile l'allontanamento dell'elettrone.

L'energia di ionizzazione dell'elio è superiore a quella dell'idrogeno poiché l'aumentata carica nucleare rende più difficile allontanare un elettrone dall'atomo di He. Invece l'energia di ionizzazione del litio (avente configurazione elettronica $1s^2 2s^1$), è notevolmente più bassa di quella dell'elio ($1s^2$) poiché l'elettrone che occupa l'orbitale 2s è parzialmente schermato dall'interazione con il nucleo degli elettroni dell'orbitale 1s. Un analogo effetto di schermo si verifica quando l'orbitale 2s è completamente riempito, per cui l'energia di ionizzazione del boro ($1s^2 2s^2 2p^1$) risulta inferiore a quella del berillio ($1s^2 2s^2$).

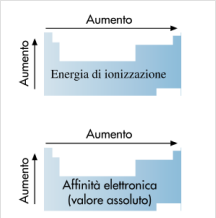
L'energia di ionizzazione dell'ossigeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) è più bassa di quella dell'azoto ($1s^2 2s^2 2p^3$) poiché la repulsione tra due elettroni che occupano lo stesso orbitale di tipo p è sufficiente ad annullare l'effetto dell'aumento della carica nucleare e della diminuzione del raggio atomico. Introducendo altri elettroni, come nel caso del fluoro e del neon, l'aumentata carica nucleare

prevale sulla repulsione fra gli elettroni che occupano lo stesso orbitale.
Procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo si osserva una progressiva diminuzione dei valori dell'energia di ionizzazione. Ciò è una conseguenza dell'aumento del numero quantico principale che corrisponde ad una maggiore distanza dell'elettrone dal nucleo.
All'interno delle serie di transizione non vi sono notevoli differenze tra i valori dell'energia di ionizzazione poiché gli elementi non presentano variazioni notevoli dei raggi atomici. Bisogna osservare che le configurazioni elettroniche, nelle quali orbitali d o f sono completamente occupati da elettroni con lo stesso spin (d^5 o f^7), sono molto più stabili di configurazioni contenenti un elettrone in più o in meno rispetto a questo numero.
Nel sesto periodo le energie di ionizzazione dei metalli di transizione sono più alte di quelle dei corrispondenti elementi del quarto e del quinto periodo. Ciò è spiegato dalla comparsa dei quattordici elementi appartenenti alle terre rare che riempiono gli orbitali 4f prima che si inizi il riempimento degli orbitali 5d. Le maggiori energie di ionizzazione dei metalli della terza serie di transizione riflettono quindi l'aumento della carica nucleare dovuto all'inserimento dei lantanidi.
L'energia di seconda ionizzazione di un elemento è sempre maggiore della prima perché il secondo elettrone viene rimosso da uno ione positivo invece che da un atomo neutro. Nel caso dei metalli alcalini (gruppo I A) l'energia di seconda ionizzazione è di gran lunga più elevata di quella di prima ionizzazione in quanto il secondo elettrone viene strappato ad uno ione che ha la

configurazione stabile di un gas nobile. Al contrario gli elementi del secondo gruppo hanno i più bassi valori di energia di seconda ionizzazione perché perdendo i due elettroni esterni raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che li precede nel sistema periodico.

3.5.3 Affinità elettronica

Per determinare le proprietà chimiche di un elemento è importante conoscere anche la sua tendenza ad assumere elettroni. Essa è misurata dall'**affinità elettronica** che è definita come l'energia che viene liberata da un atomo neutro isolato allo stato gassoso quando esso acquista un elettrone in uno degli orbitali esterni vuoto o semivuoto, trasformandosi in uno ione negativo:



Il modo in cui variano l'energia di ionizzazione (sopra) e l'affinità elettronica in valore assoluto (sotto) all'interno della tavola periodica.

$$A(g) + e^- \longrightarrow A^-(g)$$

Non è facile misurare sperimentalmente l'affinità elettronica dei vari elementi, per cui i suoi valori sono ottenuti in maniera indiretta e sono spesso affetti da incertezze non trascurabili.

Come l'energia di ionizzazione, anche l'affinità elettronica viene riferita ad una mole di atomi e si esprime generalmente in kJ • mol^{-1}. Nella Tabella 3.4 sono riportati i valori di affinità elettronica, **AE**, per quegli elementi per i quali è stato possibile determinarla con una certa precisione. Occorre notare che le affinità elettroniche possono essere espresse sia da numeri negativi che positivi. In quest'ultimo caso, l'affinità elettronica non misura una tendenza dell'elettrone ad unirsi all'atomo, ma

piuttosto una difficoltà che si incontra quando un elettrone viene acquistato da un atomo. Elevati valori negativi dell'affinità elettronica indicano quindi un'elevata tendenza dell'elemento ad assumere un elettrone.
L'andamento periodico dell'affinità elettronica in valore assoluto è legato a quello corrispondente delle energie di ionizzazione. Infatti, muovendosi lungo un periodo da sinistra verso destra, i valori dell'affinità elettronica generalmente aumentano così come accade spostandosi dal basso verso l'alto lungo un gruppo.
In generale, elementi che hanno lo strato più esterno occupato da pochi elettroni come il potassio o il calcio, o completo come il neon, hanno bassi valori delle affinità elettroniche (in valore assoluto). Gli alogeni hanno invece alti valori di affinità elettronica poiché tendono facilmente ad assumere un elettrone per acquistare la configurazione elettronica del gas nobile che li segue.
Per quanto riguarda l'andamento lungo un gruppo vi sono alcune eccezioni alla tendenza generale riportata sopra. Per esempio nel gruppo VII B il fluoro presenta un'affinità elettronica più piccola di quella del cloro. Ciò può essere spiegato tenendo conto del piccolo volume atomico del fluoro, per cui le repulsioni reciproche tra gli elettroni diventano particolarmente significative quando si aggiunge un elettrone a quelli già presenti in uno spazio relativamente piccolo. Invece l'affinità elettronica diminuisce normalmente passando dal cloro allo iodio, poiché avendo questi elementi volumi atomici maggiori, l'effetto della repulsione elettronica risulta nettamente inferiore.
Un analogo ragionamento può essere fatto per l'ossigeno, il cui valore di affinità elettronica è particolarmente basso rispetto agli

altri elementi del gruppo VI B.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

3.6 Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi

La maggior parte degli elementi del sistema periodico è costituita da **metalli**, cioè sostanze solide caratterizzate da buona conducibilità elettrica e termica, e che presentano un'elevata malleabilità (capacità di essere ridotti in lamine sottili) e duttilità (capacità di essere tirati in fili). I metalli sono caratterizzati dalla possibilità di poter esistere in soluzione acquosa come ioni semplici positivi idratati (ad esempio Na^{+}, Fe^{2+}, Al^{3+}).

Le proprietà fisiche dei metalli sono molto variabili: per esempio il ferro ed il cromo sono molto duri, il rame ed il piombo piuttosto teneri ed i metalli alcalini così teneri che possono addirittura essere tagliati con un coltello. Il mercurio è l'unico metallo liquido (punto di fusione: – 39°C), mentre il tungsteno fonde a 3400°C (per queste caratteristiche il mercurio è usato come liquido termometrico e il tungsteno come filamento delle comuni lampadine ad incandescenza).

I **non metalli** sono elementi che conducono male sia l'elettricità che il calore. Essi sono relativamente pochi e occupano i gruppi a destra della tavola periodica con l'eccezione dell'idrogeno che è comunemente posizionato in corrispondenza del gruppo I A. I non metalli, al contrario dei metalli, possono essere presenti in soluzione acquosa al più come ioni semplici negativi idratati (S^{2-},

Cl^-) o positivi solo se accoppiati a qualche altro elemento (esempio NH_4^+).
I non metalli sono prevalentemente allo stato gassoso a temperatura ambiente tranne il bromo che è liquido e lo iodio, lo zolfo e il fosforo che sono solidi.
I semimetalli sono elementi che presentano sia proprietà metalliche che non metalliche. Alcuni di essi, come il silicio e il germanio, sono dei **semiconduttori** in quanto presentano una conduzione elettrica intermedia tra quella dei metalli (conduttori) e quella dei non metalli (isolanti). Questi due elementi sono particolarmente impiegati come componenti di strumenti elettronici.
Secondo Sanderson, con l'eccezione dell'idrogeno, sono **metalli** tutti quegli elementi che possiedono nel livello energetico più esterno un numero di elettroni **m** uguale o minore del numero **n** del periodo a cui appartengono: Na ($n - m = 3 - 1 = 2$), Al ($n - m = 3 - 3 = 0$), Fe ($n - m = 4 - 3 = 1$). Sono **semimetalli** quegli elementi che hanno nel livello energetico più esterno un numero di elettroni maggiore o minore di una o due unità del numero quantico principale: Si ($m - n = 4 - 3 = 1$), Se ($m - n = 6 - 4 = 2$). Sono **non metalli** l'idrogeno e tutti gli altri elementi restanti: O ($m - n = 6 - 2 = 4$), Br ($m - n = 7 - 4 = 3$).
I tipici metalli sono gli elementi dei gruppi I A (metalli alcalini), II A (metalli alcalini–terrosi) e gli elementi di transizione. Sono non metalli gli elementi dei gruppi VI B (calcogeni), VII B (alogeni) e 0 (gas nobili). Gli elementi semimetallici fanno parte dei rimanenti gruppi.
I metalli, e in particolare quelli dei gruppi I A e II A, presentano in genere bassi valori di energia di ionizzazione e di affinità

elettronica, per cui hanno molta tendenza a cedere elettroni e a trasformarsi in cationi (ioni positivi). Al contrario i non metalli (soprattutto quelli dei gruppi VI B e VII B), hanno grande tendenza ad acquistare elettroni e quindi a trasformarsi in anioni (ioni negativi).
Gli elementi del gruppo 0 hanno configurazioni elettroniche molto stabili per cui esistono come gas monoatomici poco reattivi (solo alcuni di essi possono formare composti in particolari condizioni sperimentali).
Il carattere metallico degli elementi diminuisce se ci si sposta da sinistra verso destra lungo un periodo (escludendo gli elementi di transizione che mostrano tutti proprietà metalliche), aumenta al crescere del peso atomico lungo lo stesso gruppo (Bi > Sb> As) e diminuisce all'aumentare del numero di ossidazione (vedi Capitolo 6). Per esempio, se consideriamo il gruppo IV B, il carbonio è un tipico non metallo, il silicio ed il germanio sono semimetalli, mentre lo stagno ed il piombo hanno caratteristiche metalliche. Tracciando una linea a zig zag sotto B, Si, As, Te e At, gli elementi a sinistra di questa linea sono metalli, quelli a destra non metalli, mentre quelli lungo la linea o ad essa adiacenti (Ge, Sb e Po) sono semimetalli.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

3.1 Il sistema periodico è basato sul peso atomico o sul numero atomico crescente?

3.2 Come si chiamano gli elementi la cui configurazione elettronica prevede il riempimento degli orbitali 4f?

3.3 Quanti sono gli elementi della prima serie di transizione e qual è la loro struttura elettronica generale?

3.4 Il tellurio fa parte del V periodo e del gruppo VI B. Descrivere la sua struttura elettronica esterna.

3.5 Il carbonio (Z = 6) ha potenziale di ionizzazione pari a 1088 kJ/mol. Dire se il piombo (Z = 82), che fa parte dello stesso gruppo, ha un potenziale di ionizzazione maggiore o minore di quello del carbonio.

3.6 Lo iodio (Z = 53) ha affinità elettronica (in valore assoluto) pari a circa 304 kJ/mol. Dire se il cloro (Z = 17), che fa parte dello stesso gruppo, ha affinità elettronica maggiore o minore di quella dello iodio.

3.7 Dire dei seguenti elementi: a) Na, b) Br, c) Cu, d) Pb, qual è un tipico non metallo. Dire inoltre se il carattere non metallico aumenta, diminuisce o resta costante man mano che aumenta il numero atomico lungo un periodo. Dire inoltre, nell'ambito del gruppo V B che comprende N, P, As, Sb e Bi, quale elemento ha carattere metallico.

3.8 Quale dei seguenti elementi è un metallo alcalino: Mg, H, Cs, Al, Ag?

3.9 Quali sono i non metalli che si presentano come gas monoatomici?

3.10 Quale dei seguenti elementi è un alogeno: Ca, I, Zn, Cu, He?

3.11 Quali dei seguenti elementi presentano caratteristiche metalliche più spiccate: Ne, Na, O, Cl, Al, Ca, C, Ge, Si?

3.12 Distinguere chiaramente tra gruppo e periodo di elementi nella tavola periodica.

3.13 Citare tre proprietà che variano all'interno di un gruppo di elementi e giustificare queste variazioni.

3.14 Perchè i raggi atomici aumentano scendendo lungo un gruppo della tavola periodica?

3.15 Indicare il motivo della piccola variazione dei raggi atomici lungo una serie di transizione.

3.16 Ordinare i seguenti cationi secondo l'ordine crescente dei loro raggi ionici e giustificare la variazione:

$$Li^+, Rb^+, Na^+, Cs^+, K^+.$$

3.17 Ordinare i seguenti anioni secondo l'ordine crescente dei loro raggi ionici e giustificare la variazione:

a) F^-, Br^-, I^-, Cl^-;

b) O_2^-, N_3^-, F^-.

3.18 L'energia di ionizzazione è stata associata al processo di perdita di un elettrone, mentre l'affinità elettronica all'acquisto di un elettrone. Quali similitudini esistono tra queste grandezze?

3.19 I raggi ionici dei cationi dei lantanidi trivalenti diminuiscono lungo la serie. Giustificare questo fatto.

3.20 Gli elementi di uno stesso gruppo hanno proprietà chimiche simili. Sapendo che il calcio e il magnesio formano composti come CaO, $CaCl_2$, MgO e $MgBr_2$, prevedere le formule dei composti formati da:

a) bario e zolfo;

b) bario e bromo.

3.21 Spiegare perché l'energia di prima ionizzazione del potassio (419 kJ • mol^{-1}) è minore di quella del rame (745 kJ • mol^{-1}), anche se la ionizzazione in entrambi i casi coinvolge l'unico elettrone 4s.

3.22 In termini generali, l'energia di prima ionizzazione cresce spostandosi verso destra lungo un periodo. I valori, in kJ • mol^{-1}, dal Li al F sono: Li (520), Be (899), B (801), C (1086), N (1402), O (1314), F (1681) e Ne (2081). Spiegare le anomalie osservate.

3.23 Spiegare perchè per l'alluminio lo stato 3+ è molto stabile al contrario del magnesio.

3.24 Ordinare secondo il volume crescente H, H^+ e H^-.

3.25 L'elettrone $1s^1$ strappato all'idrogeno quando questo elemento si ionizza, è dello stesso tipo di quello ceduto dall'elio nel corso della sua seconda ionizzazione. Le energie coinvolte in questi due processi saranno uguali o diverse?

4 Il legame chimico I

Introduzione

La materia è formata da atomi i quali possono aggregarsi o combinarsi tra di loro dando luogo alla grande moltitudine di sostanze che costituiscono l'universo. Se una sostanza è costituita da atomi tutti uguali siamo in presenza di una **sostanza elementare**, se sono presenti due o più atomi diversi parleremo di una sostanza composta o **composto**.
Gli atomi degli **elementi**, tranne poche eccezioni, tendono a raggrupparsi in gruppi discreti e definiti chiamati **molecole**: esempi di molecole sono l'idrogeno (H_2), il fosforo (P_4), l'acqua (H_2O), l'ammoniaca (NH_3). Nel caso di composti come il cloruro di sodio (NaCl) non esistono molecole discrete di NaCl, ma si ha piuttosto un aggregato regolare di ioni positivi e negativi tenuti insieme da forze di natura elettrostatica.
In questo capitolo cercheremo di capire perché ed in che modo gli atomi si legano tra di loro. Vedremo come alla luce della configurazione elettronica esterna degli atomi coinvolti sarà possibile prevedere il tipo di **legame chimico** presente in una determinata sostanza e inoltre saremo in grado di spiegare perché vi sia una limitazione nel numero di atomi uniti in una singola molecola e qual è la struttura geometrica delle molecole stesse.

4.1 Energia di legame

Per spiegare i motivi della formazione dei legami chimici dobbiamo ricordare che in natura un processo avviene spontaneamente quando viene raggiunto un valore di energia più basso di quello di partenza (i corsi d'acqua scorrono sempre verso il mare, la mela cade al suolo dall'albero, gli orologi si scaricano).
Due o più atomi si legano tra di loro quando l'aggregato che si forma ha un contenuto energetico minore di quello dell'insieme dei singoli atomi isolati. Ciò significa che, per spezzare i legami presenti in una sostanza e portare gli atomi a distanza infinita, occorrerà spendere una determinata quantità di energia.
Se consideriamo una generica molecola biatomica AB, definiamo **energia di legame** l'energia necessaria per rompere il legame formando i due atomi neutri A e B, secondo la reazione:

$$AB \longrightarrow A + B$$

L'energia di legame viene espressa in $kJ \cdot mol^{-1}$ e il suo valore può andare da pochi kJ ad alcune centinaia di kJ per mole di legami spezzati. Nella Tabella 4.1 sono riportati i valori delle energie di legame di alcune molecole biatomiche.

4.2 Tipi di legami chimici

Nei capitoli precedenti abbiamo visto che le proprietà di un atomo sono determinate dalla sua struttura elettronica esterna. Gli atomi più stabili sono quelli dei gas nobili che possiedono elevatissimi valori dell'energia di ionizzazione. In condizioni normali di temperatura e pressione questi elementi esistono tutti come gas monoatomici. Tutti i gas nobili, ad eccezione dell'elio, presentano configurazioni elettroniche caratterizzate dalla presenza di otto elettroni nel livello energetico più esterno ($ns^2\ np^6$).

La formazione di un legame chimico può essere giustificata tramite la cosiddetta **regola dell'ottetto**, che presuppone, ove possibile, il raggiungimento di una configurazione elettronica esterna simile a quella dei gas inerti. Questa configurazione può essere ottenuta tramite trasferimento o compartecipazione di elettroni tra due o più atomi. Nel primo caso, si ha la formazione di un **legame ionico,** nel secondo caso di un **legame covalente**.

TABELLA 4.1 Energia di legame di molecole biatomiche

Molecola	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Molecola	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
H_2	436	Li_2	109
O_2	498	N_2	941
F_2	155	HF	565
Cl_2	244	HCl	427
Br_2	193	HBr	364
I_2	151	HI	299

Quando gli atomi possiedono pochi elettroni nel livello energetico più esterno, si ha la formazione di un particolare tipo di legame,

detto **legame metallico:** ad esso si devono le proprietà fisiche caratteristiche dei metalli.
Esistono infine altri tipi di legami e di interazioni deboli di natura elettrostatica che si esercitano tra molecole e molecole o tra ioni e molecole, come ad esempio il **legame a idrogeno** e le cosiddette **forze o interazioni di van der Waals.**

4.3 Legame ionico

Il legame ionico è un tipo di legame che si realizza per trasferimento di uno o più elettroni da un atomo ad un altro, con formazione di ioni di segno opposto. Tra questi ioni si stabiliscono delle forti interazioni di natura elettrostatica che portano alla formazione di aggregati solidi di struttura ordinata. La presenza di ioni nei cristalli ionici spiega perché questi composti conducano la corrente elettrica sia allo stato fuso che in soluzione acquosa.

Prendiamo in esame la formazione di un composto ionico, come NaCl, formato da un elemento del gruppo I A (il sodio) e da un elemento del gruppo VII B (il cloro). L'atomo di sodio cede l'unico elettrone del livello più esterno trasformandosi in ione Na^+ che ha la stessa configurazione elettronica del neon, mentre il cloro, possedendo sette elettroni di valenza, acquista l'elettrone ceduto dal sodio e si trasforma nello ione Cl^- che ha la stessa configurazione elettronica dell'argon.

Proviamo a valutare gli aspetti energetici relativi alla formazione del cloruro di sodio. Nella formazione di una mole di coppie ioniche[1] gassose ciascuna costituita da un catione Na^+ e un anione Cl^- la variazione di energia corrispondente sarà pari alla differenza tra l'energia necessaria per formare una mole di cationi Na^+ e l'energia liberata nella formazione di una mole di anioni Cl^-, cioè la differenza tra l'energia di ionizzazione del sodio e l'affinità elettronica del cloro:

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad EI = +494\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad AE = -349\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$Na(g) + Cl(g) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta E_1 = +145\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Occorreranno quindi 145 kJ • mol^{-1} per trasferire un elettrone da un atomo di sodio gassoso ad un atomo di cloro gassoso, supposti inizialmente a distanza infinita l'uno dall'altro. Il processo di formazione della coppia ionica gassosa sarebbe un processo sfavorito energeticamente se non si tenesse conto del contributo di energia potenziale derivante dall'attrazione elettrostatica tra i due ioni di segno opposto. L'energia potenziale è espressa dalla relazione:

$$E_p = \frac{z_{Na^+} \cdot z_{Cl^-}}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

dove z_{Na+} e z_{Cl-} rappresentano rispettivamente la carica dello ione Na^+ e dello ione Cl^-, ε_0 è una costante il cui valore è $8{,}85 \cdot 10^{-12}\ C^2 \cdot m^{-1} \cdot J^{-1}$, mentre d è la distanza tra i due ioni, che è stata calcolata per una molecola ottenuta dalla vaporizzazione del cloruro di sodio solido ed è pari a 238 pm. Ricordando che il valore della carica dell'elettrone è $-1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C, l'energia potenziale derivante dall'attrazione tra i due ioni sarà:

[1] Spesso è necessario indicare se la specie considerata si trovi allo stato gassoso, liquido o solido. Si può usare la notazione (g), (l) o (s) vicino al simbolo della specie o come pedice. In questo libro saranno usate entrambe le notazioni.

$$E_p = -\frac{(1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C)\ (-1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C)}{4 \cdot 3{,}14 \cdot (8{,}85 \cdot 10^{-12}\ C^2 \cdot m^{-1} \cdot J^{-1})(238 \cdot 10^{-12}\ m)} = -9{,}67 \cdot 10^{-19}\ J$$

Moltiplicando per il numero di Avogadro si ottiene il valore dell'energia potenziale dovuta all'attrazione tra una mole di ioni Na^+ e una mole di ioni Cl^- :

$$\Delta E_2 = -9{,}67 \cdot 10^{-19}\ J \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = -582\ kJ \cdot mol^{-1}$$

La variazione di energia complessiva corrispondente alla formazione di una mole di specie gassose costituite dalle coppie ioniche Na^+Cl^- sarà:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = +145\ kJ \cdot mol^{-1} - 582\ kJ \cdot mol^{-1} = -437\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Ciò significa che se un atomo di Na e un atomo di Cl si avvicinano e vengono a contatto, si ha la formazione della coppia ionica Na^+Cl^- perché si raggiunge uno stato finale (più stabile) con un più basso valore di energia.
In realtà quello che ci interessa non è il processo ipotetico di formazione di specie gassose di NaCl a partire da atomi isolati di sodio e di cloro allo stato gassoso, ma la formazione di cristalli di cloruro di sodio.Quindi calcoliamo la variazione di energia relativa alla formazione di NaCl solido a partire da sodio solido e da cloro molecolare gassoso secondo la reazione:

$$Na(s) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

Possiamo ipotizzare la reazione globale come il risultato di una serie di processi parziali:

1. Formazione di sodio gassoso a partire dal sodio solido. L'energia assorbita in questo processo rappresenta l'**energia di sublimazione** del sodio.

$$Na(s) \longrightarrow Na(g) \qquad \Delta E_1 = +109\ kJ \bullet mol^{-1}$$

2. Rottura dei legami delle molecole di cloro e formazione di cloro atomico. L'energia richiesta per rompere questo legame rappresenta l'**energia di dissociazione** della molecola del cloro, che è pari a 244 kJ • mol^{-1}. In questo caso occorrerà dissociare solo mezza mole di molecole di Cl_2.

$$\frac{1}{2}\ Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \Delta E_2 = +122\ kJ \bullet mol^{-1}$$

3. Ionizzazione degli atomi di sodio per formare ioni Na^+ in fase gassosa. Questo processo richiede l'assorbimento dell'**energia di ionizzazione** del sodio.

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad \Delta E_3 = +494\ kJ \bullet mol^{-1}$$

4. Ionizzazione degli atomi di cloro per formare ioni Cl^- in fase gassosa. Durante questo processo si ha cessione di una quantità di energia pari all'**affinità elettronica** del cloro.

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta E_4 = -349\ kJ \bullet mol^{-1}$$

5. Reazione tra ioni $Na^+(g)$ e ioni $Cl^-(g)$ con formazione di cristalli di NaCl solido. In questo processo si libera energia, chiamata **energia reticolare**, come conseguenza della formazione di un **reticolo cristallino**, costituito da un aggregato di ioni Na^+ e Cl^- tenuti insieme da forze di natura coulombiana (vedi Figura 4.1). L'energia reticolare di un composto rappresenta l'energia che viene rilasciata quando si forma un solido ionico a partire dai suoi ioni isolati allo stato gassoso.

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta E_5 = -787\ kJ \cdot mol^{-1}$$

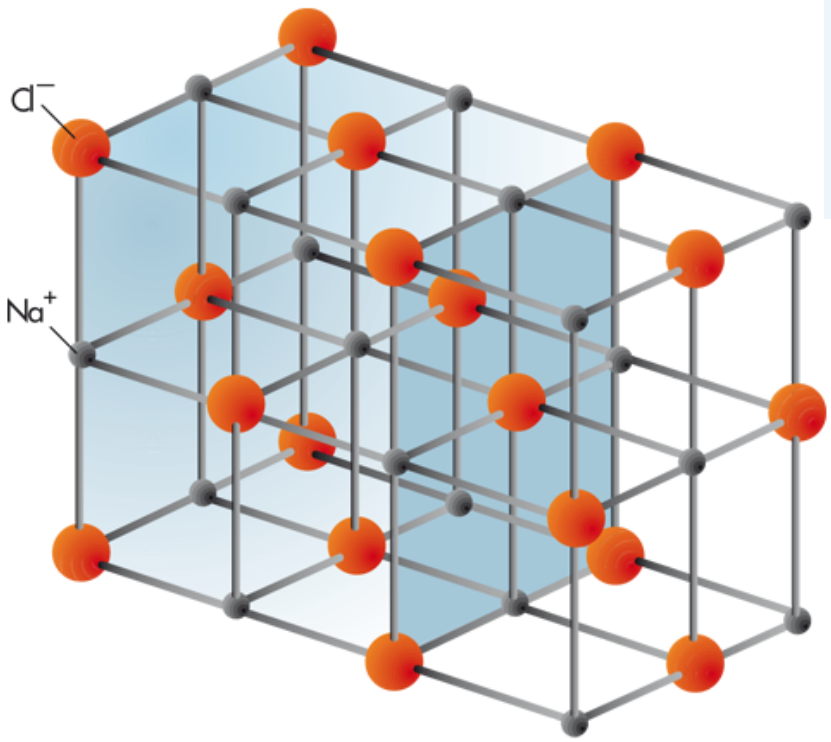


FIGURA 4.1 Struttura cristallina del composto ionico NaCl.

Nella Figura 4.2 sono mostrati i vari stadi della reazione secondo una rappresentazione che è chiamata **ciclo di Born–Haber**.
La reazione di formazione del NaCl a partire dagli elementi è la somma dei cinque processi parziali in cui è ipoteticamente decomponibile il processo totale.

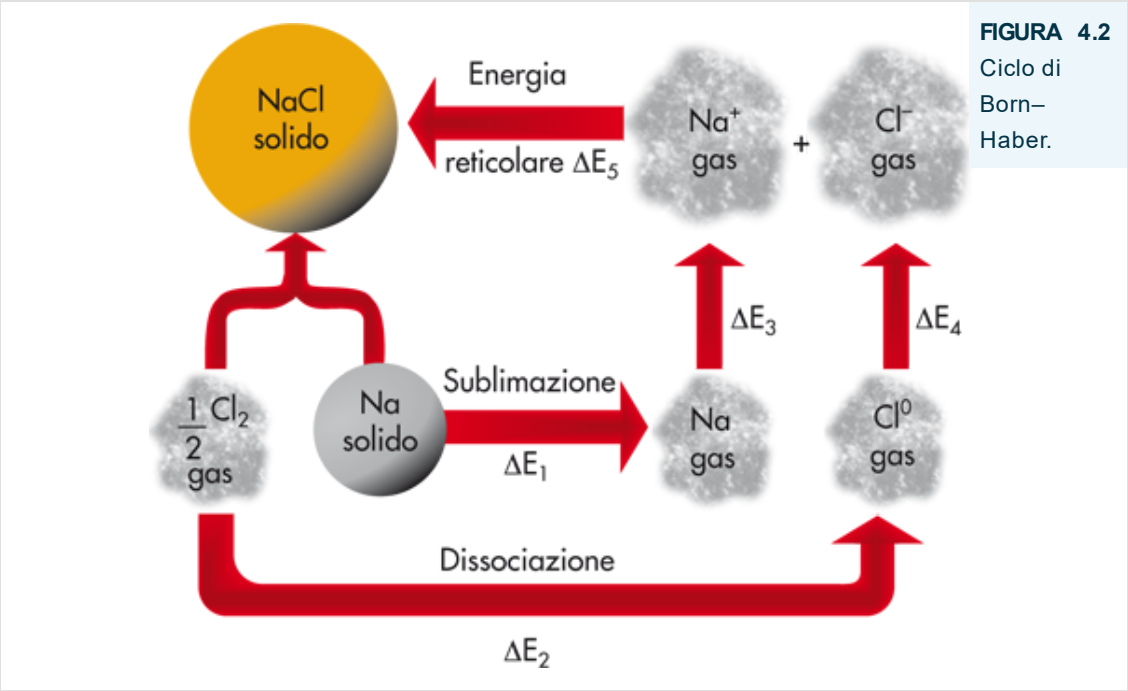


FIGURA 4.2 Ciclo di Born–Haber.

Per il **principio della conservazione dell'energia** la quantità di energia liberata nella reazione diretta degli elementi deve essere uguale alla somma delle singole variazioni di energia dei vari processi:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 = (109 + 122 + 494 - 349 - 787)\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E = -411\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

In definitiva, nella reazione tra sodio solido e cloro gassoso vengono rilasciati 411 kJ • mol^{-1}, per cui il processo comporta una notevole diminuzione di energia.

La formazione di un legame ionico avviene soltanto quando il valore dell'energia reticolare è maggiore dell'energia richiesta per formare gli ioni che costituiranno il reticolo cristallino. Questa condizione si realizza quando si uniscono elementi che possiedono bassi valori di energia di ionizzazione ed elementi caratterizzati da elevata affinità elettronica. La maggior parte dei

composti ionici deriva quindi dall'unione degli elementi dei gruppi I A, II A, III B o delle serie di transizione, con elementi dei gruppi VI B e VII B.

4.4 Energia reticolare

L'energia reticolare, E_r, è una misura della stabilità di un reticolo cristallino. Il suo valore non può essere determinato sperimentalmente ma viene calcolato teoricamente sommando un grande numero di termini come quelli riportati per l'energia potenziale di una coppia di ioni, usando gli appropriati valori della distanza tra i vari ioni nel reticolo.

Come mostrato nella Figura 4.1, nei cristalli di NaCl ogni ione è circondato da sei ioni di segno opposto ad una distanza d, da dodici ioni dello stesso segno ad una distanza $\sqrt{2}d$, da otto ioni di segno opposto a distanza $\sqrt{3}d$, e così via.

Per calcolare l'energia reticolare bisogna tener conto sia dei termini di attrazione che di repulsione, in dipendenza della carica dello ione:

$$E_r = -\frac{6z^2}{4\pi\varepsilon_0 d} + \frac{12z^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{2}d} - \frac{8z^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{3}d} + \ldots = -\frac{z^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \ldots\right)$$

Se il cristallo contiene N ioni positivi ed N ioni negativi, il valore dell'energia reticolare sarà dato dalla somma dei contributi di tutti gli ioni all'energia potenziale:

$$E_r = -\frac{Nz^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \ldots\right)$$

(occorre moltiplicare per N e non per 2N per evitare di contare due volte l'interazione di ogni singola coppia di ioni)

$$E_r = -M \frac{Nz^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

La somma tra parentesi è stata posta uguale ad M e prende il nome di **costante di Madelung**. Il suo valore è maggiore di 1 e dipende soltanto dal tipo di struttura cristallina e dal **numero di coordinazione** dei singoli ioni (numero di ioni di segno opposto che circondano uno ione). Nella Tabella 4.2 sono riportate le costanti di Madelung di alcuni cristalli.

TABELLA 4.2 Costanti di Madelung per diversi tipi di strutture cristalline

Struttura	Coordinazione	M
Cloruro di sodio NaCl	6:6	1,748
Cloruro di cesio CsCl	8:8	1,763
Blenda ZnS	4:4	1,638
Wurtzite ZnS	4:4	1,641
Fluorite CaF_2	8:4	5,039
Rutilo TiO_2	6:3	4,816

Ad esempio il rapporto 6:3 indica che il catione Ti^{4+} è circondato da 6 anioni O^{2-}, mentre lo ione O^{2-} è circondato da 3 ioni Ti^{4+}; analogamente per le altre strutture il primo numero del rapporto si riferisce sempre al primo elemento.

Conoscendo il valore della costante di Madelung e la distanza tra ioni positivi e ioni negativi nel cristallo, è possibile calcolare l'energia reticolare di tutti i composti ionici (in realtà il valore di E_r è circa il 10% minore poiché bisognerebbe prendere in considerazione pure le interazioni di natura repulsiva tra le nuvole elettroniche degli ioni).

ESEMPIO 4.1

Calcolare l'energia reticolare del bromuro di potassio sapendo che questo composto ha la stessa struttura del NaCl e che la distanza tra uno ione K^+ e uno ione Br^- è 330 pm.

Poiché il KBr e il NaCl hanno la stessa struttura cristallina, il valore della costante di Madelung sarà lo stesso. Dalla Tabella 4.2, M = 1,748 per cui:

$$E_r = -\ 1{,}748 \frac{(6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1})\ (1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{C})^2}{4 \cdot 3{,}14 \cdot (8{,}85 \cdot 10^{-12}\ \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1})\ (330 \cdot 10^{-12}\ \text{m})} = -\ 734\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'impiego del ciclo di Born–Haber permette di confrontare il valore calcolato dell'energia reticolare con il valore ottenuto tramite quantità determinabili sperimentalmente come l'energia di sublimazione, E_S, l'energia di ionizzazione, EI, l'affinità elettronica, AE, l'energia di dissociazione E_D, e l'energia liberata nella formazione del solido ionico a partire dagli elementi, E_f.

Come visto precedentemente nel caso del cloruro di sodio, l'energia di formazione del composto può essere ottenuta dalla seguente equazione:

$$E_f = E_s + \frac{1}{2}\ E_D + EI + AE + E_r$$

tramite la quale è possibile ricavare l'energia reticolare:

$$E_r = E_f - (E_s + \frac{1}{2}\ E_D + EI + AE)$$

Il valore di E_r trovato differisce in genere molto poco dal valore calcolato secondo il modello elettrostatico, per cui il ciclo di Born–Haber viene abitualmente impiegato per calcolare l'affinità

elettronica, che è una grandezza difficilmente misurabile per vie sperimentali.

4.5 Valenza ionica o elettrovalenza

In un solido ionico non è possibile individuare delle molecole discrete poiché un cristallo del composto è in realtà costituito da un numero elevatissimo di ioni. Per i composti ionici la formula non indica il numero di atomi presenti nella singola molecola (giacché non esiste), ma semplicemente il rapporto quantitativo tra gli ioni di segno opposto presenti nel cristallo. Così nel cloruro di sodio la formula NaCl indica soltanto che esistono ioni Na^+ e Cl^- nel rapporto 1:1, mentre nel $MgCl_2$ il rapporto tra ioni Mg^{2+} e Cl^- è di 1:2.

Per questo motivo (come visto nel Capitolo 1) nel caso di un composto ionico si parla di **peso formula** o **formale** piuttosto che di peso molecolare. Un'**unità formula** rappresenta un gruppo di ioni coincidenti con la formula del composto: l'unità formula del composto $MgCl_2$ è formata da uno ione Mg^{2+} e due ioni Cl^-. Il peso formula di un composto ionico è la massa di un'unità formula e si ottiene sommando i pesi atomici degli elementi presenti nell'unità.

Il numero di elettroni che un atomo cede o acquista nella formazione di un composto prende il nome di **valenza ionica o elettrovalenza** dell'elemento. La carica che può assumere lo ione dell'elemento dipende dalla sua posizione nel sistema periodico: per gli elementi rappresentativi la carica del catione coincide con il numero degli elettroni di valenza, mentre la carica dell'anione corrisponde al numero di elettroni necessari per

completare l'ottetto. Così gli ioni dei metalli dei gruppi I A, II A e l'alluminio sono mono–, bi– o trivalenti positivi, mentre gli elementi dei gruppi VI B e VII B hanno rispettivamente valenza ionica – 2 e – 1.

Gli elementi più pesanti dei gruppi III B e IV B possono formare ioni positivi con valenza ionica uguale al numero del gruppo a cui appartengono o al numero del gruppo meno 2 (In^{3+} e In^{+}, Pb^{4+} e Pb^{2+}). Invece tra gli elementi del gruppo V B esistono sia ioni trivalenti negativi, N^{3-} e P^{3-}, che ioni trivalenti positivi, Bi^{3+}.

Gli elementi dei gruppi I B, II B e III B tendono a perdere rispettivamente 1, 2 o 3 elettroni per raggiungere una configurazione elettronica piuttosto stabile, avente gli orbitali d completi, definita **configurazione di gas pseudonobile**. Per esempio l'argento, con una configurazione elettronica [Kr] $4d^{10}5s^{1}$, perde il suo elettrone di tipo s dando lo ione Ag^{+} (vedi Capitolo 6).

I metalli di transizione sono in genere bivalenti positivi perché perdono con facilità i due elettroni più esterni di tipo s. Molti di questi elementi presentano valenza ionica variabile a causa del valore relativamente basso dell'energia di ionizzazione degli elettroni di tipo d: tra questi ricordiamo il ferro che può formare ioni Fe^{2+} e ioni Fe^{3+} e il rame che dà composti contenenti Cu^{+} o Cu^{2+}.

ESEMPIO 4.2

Determinare la formula delle seguenti sostanze ioniche: a) cloruro di calcio, b) solfuro di sodio, c) ossido di alluminio.

Per ricavare le formule di queste sostanze bisogna tenere conto del fatto che ogni composto deve essere elettricamente neutro. Dalla posizione degli elementi nella tavola periodica è possibile dedurre quale configurazione elettronica di gas nobile sarà raggiunta e quindi si può prevedere la carica dello ione corrispondente.

a) Il cloro appartiene al gruppo VII B per cui tenderà ad assumere la configurazione elettronica dell'argon diventando Cl^{-}. Il calcio invece, appartenendo al gruppo II A, tenderà a perdere due elettroni dando il catione Ca^{2+}. Per bilanciare la carica del Ca^{2+} occorreranno due ioni Cl^{-}. La formula del composto sarà quindi $CaCl_2$.

b) Lo zolfo appartiene al gruppo VI B per cui tenderà ad acquistare due elettroni dando lo ione S^{2-}. Il sodio appartiene al gruppo I A e darà lo ione Na^{+}. Per bilanciare la carica dello ione S^{2-} occorreranno due ioni Na^{+}. La formula del composta sarà Na_2S.

c) L'ossigeno appartiene al gruppo VI B e darà lo ione O^{2-}, mentre l'alluminio, che appartiene al gruppo III B, darà luogo al catione Al^{3+}. Occorreranno due ioni Al^{3+} per bilanciare la carica di tre ioni O^{2-} per cui la formula sarà Al_2O_3.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.6 Legame covalente

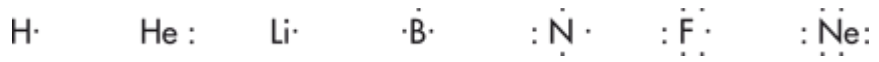
La teoria secondo la quale gli atomi tendono a combinarsi tra di loro in modo da raggiungere la configurazione elettronica di un gas inerte fu sviluppata indipendentemente da W. Kossel e da G.N. Lewis nel 1916.

Kossel si interessò prevalentemente dei composti ionici e mise in evidenza che due elementi si combinano tanto più facilmente quanto più lontani si trovano nella tavola periodica. Il trasferimento di elettroni da un elemento ad un altro risulta ovviamente tanto meno plausibile quanto più vicini sono gli elementi. Per atomi dello stesso elemento che formano una molecola, come ad esempio H_2 o N_2, questo trasferimento non ha luogo.

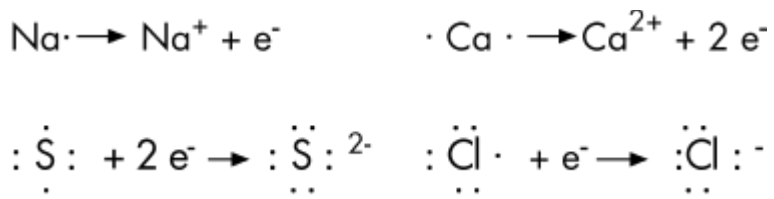
Lewis propose invece un meccanismo secondo il quale la formazione di un legame tra due atomi era dovuta alla condivisione di una coppia di elettroni. Questo modello fu successivamente sviluppato da I. Langmuir (1919) il quale introdusse il termine di **legame covalente** per descrivere la messa in comune di una o più coppie di elettroni. Il legame covalente può formarsi tra atomi uguali o tra atomi differenti: nel primo caso prende il nome di **legame covalente omeopolare**, nel secondo di **legame covalente eteropolare**.

Per descrivere la formazione di un legame è molto utile impiegare la rappresentazione dell'atomo proposta da Lewis. Questo modello si basa sul fatto che le proprietà chimiche di un atomo dipendono dalla configurazione elettronica esterna dell'elemento. Usando la notazione di Lewis, il nucleo e gli elettroni dei livelli più interni

sono rappresentati dal simbolo dell'elemento, mentre gli elettroni esterni sono rappresentati da dei puntini. Ad eccezione dell'elio, i primi quattro puntini sono tracciati separati, ciascuno su uno dei quattro lati dell'elemento. Se sono presenti più di 4 elettroni esterni i puntini corrispondenti sono accoppiati a quelli già presenti:

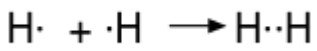


Secondo il simbolismo di Lewis la formazione degli ioni viene rappresentata togliendo o aggiungendo tanti puntini quanti sono gli elettroni ceduti o acquistati:



4.6.1 Legame covalente omeopolare

Il simbolismo di Lewis permette di descrivere facilmente il legame nelle molecole dei composti covalenti. Consideriamo, per esempio, la formazione della molecola H_2 a partire da due atomi di idrogeno. Ognuno di questi due atomi possiede un solo elettrone di valenza, per cui tenderà a raggiungere la configurazione elettronica dell'elio mettendo in compartecipazione l'unico elettrone a disposizione:



La condivisione della coppia elettronica permette di ottenere un legame di notevole stabilità, come dimostrato dall'alto valore

dell'energia di legame (436 kJ • mol^{-1}) della molecola.
Secondo una rappresentazione più conveniente, la coppia di puntini che simboleggia un doppietto elettronico può essere sostituita da un trattino:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{-}H$$

Come altro esempio di legame covalente omeopolare consideriamo la formazione della molecola Cl_2. A ciascuno dei due atomi di cloro manca un elettrone per raggiungere la configurazione dell'argon, per cui la formazione della molecola biatomica avviene per condivisione di una coppia di elettroni:

$$\text{moli di } CH_3COOH = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})} = \frac{150}{60\ g \bullet mol^{-1}} = 2{,}50\ mol$$

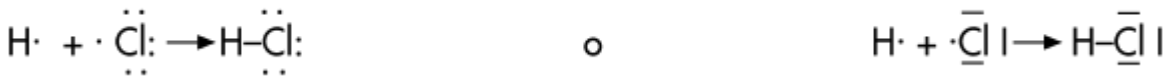
Lo stesso meccanismo di formazione è valido per le altre molecole biatomiche degli alogeni (F_2, Br_2 e I_2), dal momento che questi elementi presentano tutti analoga configurazione elettronica con sette elettroni di valenza.
In alcune molecole la condivisione di una sola coppia di elettroni non è sufficiente per raggiungere una configurazione con otto elettroni esterni per ciascun atomo.
Nel caso della molecola N_2, nella quale ogni atomo di azoto possiede cinque elettroni, il completamento dell'ottetto richiede la messa in comune di tre coppie di elettroni:

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N\vdots\vdots N: \qquad \text{oppure} \qquad |N \equiv N|$$

Quando due atomi condividono una sola coppia di elettroni, si dice che tra gli atomi esiste un **legame semplice** o **singolo**. Se i due atomi condividono più coppie di elettroni saremo in presenza di **legami multipli** e precisamente di **legame doppio**, se le coppie sono due, e di **legame triplo**, se le coppie messe in compartecipazione sono tre.
Le coppie di elettroni non condivise e localizzate attorno ad un singolo atomo sono chiamate **coppie solitarie** o "**lone pairs**". Queste coppie non danno alcun contributo al legame contrariamente alle coppie condivise che vengono chiamate **coppie di legame**.

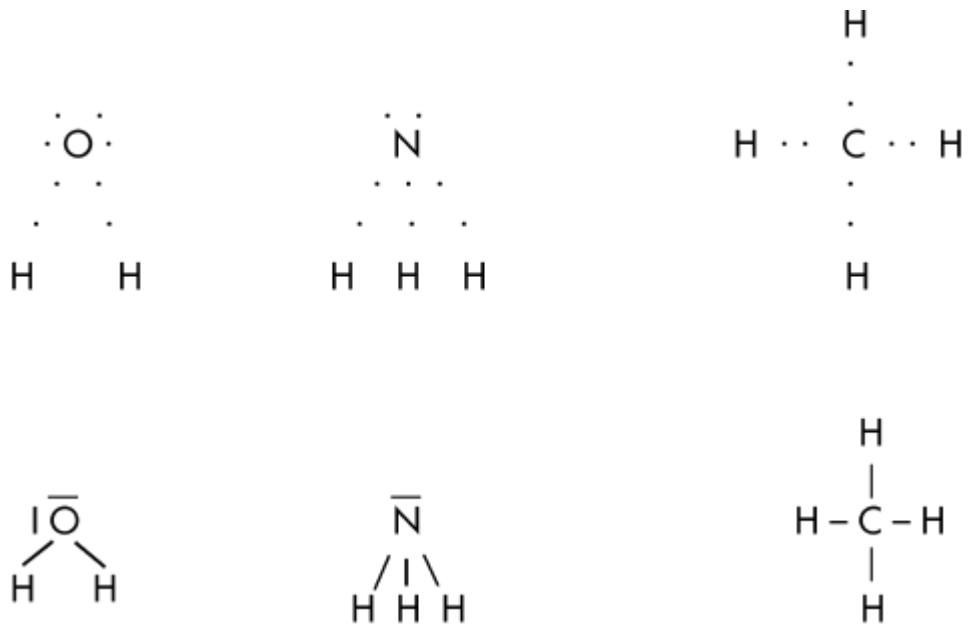
4.6.2 Legame covalente eteropolare

Il legame covalente omeopolare lega due atomi uguali ed è pure chiamato **legame covalente puro**. Nella maggior parte delle sostanze non ioniche sono invece presenti atomi diversi legati tra di loro da **legami covalenti eteropolari**.
Esaminiamo le strutture di alcuni composti binari, cioè costituiti da due elementi differenti. Consideriamo dapprima la formazione di una molecola biatomica come il cloruro di idrogeno, HCl:



Il legame tra idrogeno e cloro è dovuto alla condivisione dell'unico elettrone dell'idrogeno e di uno dei sette elettroni esterni del cloro. La condivisione della coppia di elettroni permette all'idrogeno di avere due elettroni di valenza come l'elio mentre il cloro raggiunge la configurazione otteziale dell'argon. Un analogo

ragionamento può essere fatto per descrivere la formazione delle molecole degli altri alogenuri di idrogeno (HF, HBr, HI) e di alcuni composti interalogenici come ClF, BrCl e IBr.
In tutti questi composti è sempre presente un legame semplice poiché gli alogeni necessitano di un solo elettrone per assumere la configurazione elettronica di un gas inerte. Invece quando sono coinvolti ossigeno, azoto e carbonio sono necessari più doppietti elettronici condivisi come nel caso dell'acqua (H_2O), dell'ammoniaca (NH_3) e del metano (CH_4):



Come si può osservare, legandosi rispettivamente con 2, 3 o 4 atomi di idrogeno, gli atomi di O, N e C sono circondati da otto elettroni e dunque raggiungono la configurazione elettronica del neon.
Analogamente alla valenza ionica (per una più corretta trattazione dell'argomento vedi numeri di ossidazione, Capitolo 6) è possibile definire una valenza covalente o **covalenza** di un elemento, che rappresenta il numero di coppie di elettroni che un atomo può

condividere con altri atomi in un composto. Dai vari esempi considerati si può vedere che l'ossigeno è bicovalente, l'azoto tricovalente ed il carbonio è tetracovalente.
Consideriamo ora degli esempi di composti binari aventi formule di struttura più complesse:

H_2O_2	$\begin{array}{c} \mid \overline{O} - \overline{O} \mid \\ \mid \quad \mid \\ H \quad H \end{array}$	perossido d'idrogeno (acqua ossigenata)
N_2H_4	$\begin{array}{c} H - \overline{N} - \overline{N} - H \\ \mid \quad \mid \\ H \quad H \end{array}$	idrazina
C_2H_6	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \mid \quad \mid \\ H - C - C - H \\ \mid \quad \mid \\ H \quad H \end{array}$	etano

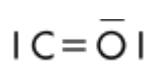
In questi composti, non essendo sufficienti gli atomi di idrogeno, occorre che gli atomi di O, C e N si uniscano tra di loro mettendo in condivisione una coppia di elettroni.
In alcuni casi la formula di struttura del composto può essere rappresentata solo facendo ricorso a legami multipli tra alcuni elementi:

C_2H_4	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \backslash \quad / \\ C = C \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$	etene
C_2H_2	$H - C \equiv C - H$	etino

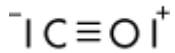
La **lunghezza di legame** rappresenta la distanza tra i nuclei dei due atomi che si legano. Come regola generale, per la stessa coppia di atomi, il legame triplo è più corto di quello doppio e questo più corto del legame singolo. Parallelamente, al diminuire della distanza tra gli atomi cresce la forza che li tiene uniti e quindi cresce l'energia di legame. Per esempio, la distanza tra i centri dei due atomi di carbonio è 154 pm nell'etano, 134 pm nell'etene e 120 pm nell'etino, mentre le energie di legame sono rispettivamente 348, 612 e 837 $kJ \cdot mol^{-1}$.

La lunghezza di legame tra due atomi diversi uniti da un legame singolo può essere calcolata, con buona approssimazione, dalla somma dei raggi atomici dei singoli elementi.

La presenza di un legame multiplo è necessaria per descrivere la struttura della molecola di ossido di carbonio, CO. In base alla configurazione elettronica del carbonio e dell'ossigeno potremmo scrivere una formula di questo tipo:

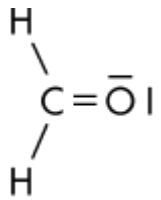


In questa struttura il carbonio sarebbe bicovalente mentre abitualmente tende a formare quattro legami. Bisogna notare inoltre che l'atomo di C risulterebbe circondato da soli 6 elettroni, per cui non rispetterebbe la regola dell'ottetto. Una formula alternativa è la seguente:



nella quale sia l'ossigeno sia il carbonio rispettano la regola dell'ottetto.

In base a questa formula l'ossido di carbonio risulta **isostero** (cioè con lo stesso numero di elettroni) con la molecola N_2, per cui tra i due atomi dovrebbe essere presente un triplo legame. Ciò è confermato da misure di distanza di legame che dimostrano come la distanza tra carbonio e ossigeno risulta inferiore a quella normalmente trovata in altre molecole dove è presente un legame doppio tra i due atomi, come per esempio nell'aldeide formica, CH_2O:



4.6.3 Polarità dei legami

La formazione di un legame covalente comporta la condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi. Se gli atomi sono uguali, il baricentro delle cariche positive dei due nuclei coincide con il baricentro delle cariche negative e si trova tra i due atomi. Se gli atomi sono diversi, il baricentro delle cariche negative risulterà spostato verso l'atomo che manifesta una maggiore attrazione verso gli elettroni.

Le molecole nelle quali si ha una distribuzione asimmetrica degli elettroni di legame sono chiamate **molecole polari**. In una molecola polare come HF il fluoro possiede una **frazione di carica negativa** δ^- mentre l'idrogeno ha un'equivalente **frazione di carica positiva** δ^+. Le due cariche di segno contrario costituiscono un **dipolo elettrico** e il legame tra i due atomi è chiamato **legame polare**:

$$\overset{\delta^+}{H} - \overset{\delta^-}{F} \quad \text{oppure} \quad \overset{\longrightarrow}{H - F}$$

La prima formula mette in evidenza la presenza delle cariche parziali sui due atomi, mentre nella seconda formula la freccia indica la direzione verso la quale avviene lo spostamento delle cariche negative.

Un dipolo elettrico è costituito da una carica positiva +q posta ad una distanza d da un'uguale carica negativa –q. Esso è caratterizzato quantitativamente dal suo **momento dipolare**, μ, che è dato dal prodotto del valore assoluto di una delle cariche per la distanza tra le cariche stesse:

$$Hev = Ee$$

Il momento dipolare è una grandezza vettoriale di modulo μ, la cui direzione è quella congiungente le due cariche e il cui verso va, per convenzione, dalla carica positiva a quella negativa. L'unità di misura del momento dipolare è il debye (D):

$$1\ D = 3{,}336 \cdot 10^{-30}\ C \cdot m$$

Il valore del momento di dipolo misura la tendenza che ha un dipolo ad orientarsi sotto l'effetto di un campo elettrico. Come mostrato nella Figura 4.3, poiché le due estremità negative e positive sono presenti sulla stessa molecola, i dipoli tendono ad orientarsi in modo da rivolgere l'estremità negativa verso la piastra positiva di un condensatore e l'estremità positiva verso la piastra negativa.

Il momento dipolare di una sostanza può essere determinato misurando il valore della sua **costante dielettrica**, che si ottiene facendo il rapporto tra la capacità del condensatore quando tra le

armature è posta la sostanza in esame e la capacità del medesimo condensatore nel vuoto. Le sostanze costituite da molecole polari presentano un elevato valore della costante dielettrica.

In una molecola costituita da più di due atomi il momento dipolare viene calcolato facendo la somma vettoriale dei momenti di dipolo dei vari legami. La determinazione del valore del momento dipolare permette di trarre delle conclusioni circa l'effettiva struttura spaziale di una sostanza.

Nella molecola dell'acqua i due atomi di idrogeno si possono disporre o in linea retta o in modo da formare un certo angolo:

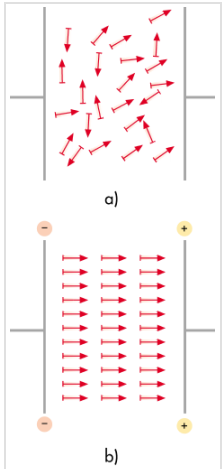
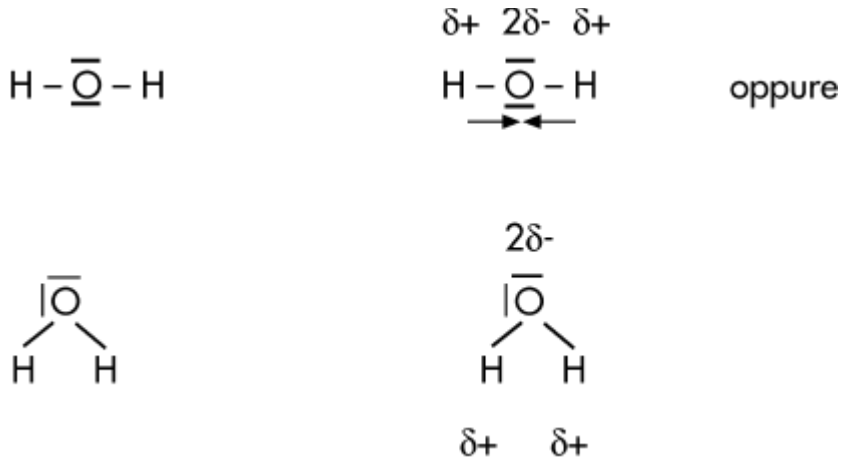


FIGURA 4.3 Comportamento dei dipoli elettrici: a) in assenza di campo elettrico, b) in presenza del campo elettrico generato da un condensatore.



Alle due strutture corrispondono ovviamente momenti di dipolo diversi. L'alto valore della costante dielettrica dell'acqua ($\varepsilon = 80$) dimostra che la seconda struttura è quella vera, altrimenti il momento dipolare sarebbe uguale a zero.

Una situazione diversa si ha nel caso del biossido di carbonio, CO_2, che non presenta una molecola angolare come quella dell'acqua ma è caratterizzato da una struttura lineare simmetrica nella quale le polarità dei due legami C – O si annullano tra di loro:

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.7 Elettronegatività

Linus Pauling
(1901-1994)

Si definisce **elettronegatività** la tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame. L'elettronegatività dipende dalla configurazione elettronica dell'elemento considerato e dalle sue dimensioni atomiche. Maggiore è la densità elettronica (carica negativa per unità di volume) di un atomo, più alta risulta la sua elettronegatività. L'elettronegatività non va tuttavia confusa con l'affinità elettronica, che è una grandezza caratteristica dell'atomo isolato.

L'elettronegatività è una grandezza che non può essere misurata sperimentalmente ma può essere calcolata sulla base della definizione operativa che ne viene data. L'approccio più semplice è quello di Mulliken, il quale propose di determinare l'elettronegatività di un elemento come media aritmetica dei valori della sua energia di ionizzazione e della sua affinità elettronica:

$$E = h\nu = pc = \frac{hc}{\lambda}$$

Il limite di questo metodo consiste nel fatto che i valori di elettronegatività possono essere ottenuti con precisione solo per un ristretto numero di elementi a causa delle difficoltà insite nella determinazione delle affinità elettroniche.

Nel 1932 L. Pauling costruì una scala relativa di elettronegatività sulla base dei valori sperimentali delle energie di legame di molecole biatomiche. Per capire il modello di Pauling

consideriamo delle molecole omonucleari come A_2 e B_2: è ragionevole pensare che ciascun atomo A contribuisca per metà al valore dell'energia di legame E_{A-A} e analogamente ciascun atomo B contribuisca per metà al valore dell'energia del legame E_{B-B}.
In una molecola eteronucleare AB, se il legame fosse di tipo covalente puro, l'energia di legame dovrebbe essere uguale alla somma dei contributi propri degli atomi A e B, ossia uguale alla media aritmetica dei valori delle energie di legame delle molecole A_2 e B_2, cioè:

$$(E_{A-B})_{cov} = \frac{1}{2}[E_{A-A} + E_{B-B}]$$

In realtà, per un qualunque legame tra atomi diversi si osservano valori di energie di legame sempre maggiori della media suddetta:

$$\Delta = (E_{A-B})_{sper} - (E_{A-B})_{cov}$$

La differenza Δ tra il valore misurato sperimentalmente $(E_{A-B})_{sper}$ e il valore calcolato per un legame covalente puro $(E_{A-B})_{cov}$ risulta tanto maggiore quanto più grande è la differenza di elettronegatività tra i due atomi A e B.
Pauling, su basi puramente empiriche, correlò il valore di Δ con la differenza di elettronegatività dei due atomi, secondo la relazione:

$$|x_A - x_B| = 0{,}102\sqrt{\Delta}$$

dove x_A e x_B rappresentano rispettivamente l'elettronegatività degli atomi A e B, e Δ è misurato in $kJ \cdot mol^{-1}$. (Vale la pena ricordare che nel calcolo di Δ, Pauling in realtà determinò il termine $(E_{A-B})_{cov}$ facendo la media geometrica delle energie dei

legami $A - A$ e $B - B$, $(E_{A-B})_{\mathrm{cov}} = \sqrt{(E_{A-A})(E_{B-B})}$, piuttosto che usare la media aritmetica!).

TABELLA 4.3 Elettronegatività di Pauling degli elementi

Numero atomico	Elemento	Elettronegatività
1	H	2,20
3	Li	0,98
4	Be	1,57
5	B	2,04
6	C	2,55
7	N	3,04
8	O	3,44
9	F	3,98
11	Na	0,93
12	Mg	1,31
13	Al	1,61
14	Si	1,90
15	P	2,19
16	S	2,58
17	Cl	3,16
19	K	0,82
20	Ca	1,00
21	Sc	1,36
22	Ti	1,54
30	Zn	1,65
31	Ga	1,81
32	Ge	2,01
33	As	2,18
34	Se	2,55
35	Br	2,96
37	Rb	0,89
38	Sr	0,95
39	Y	1,22
40	Zr	1,33
48	Cd	1,46
49	In	1,78
50	Sn	1,96
51	Sb	2,05
52	Te	2,10
53	I	2,66
55	Cs	0,79
56	Ba	0,89

Per ottenere i valori di elettronegatività dei vari atomi fu necessario scegliere arbitrariamente il valore di elettronegatività di un elemento. Pauling scelse come riferimento l'idrogeno al quale assegnò il valore x_H = 2,1 (successivamente rivisto a 2,2), ricavando in questo modo valori sempre positivi.
Nella Tabella 4.3 sono riportati i valori delle elettronegatività degli elementi, calcolate con il metodo di Pauling.
Come si può osservare, l'elettronegatività manifesta un andamento periodico simile a quello che si osserva per l'energia di ionizzazione e per l'affinità elettronica. L'elettronegatività cresce se ci si sposta da sinistra verso destra lungo un periodo e dal basso verso l'alto in un gruppo; in particolare la più grande variazione di elettronegatività si riscontra nel secondo periodo, passando da Li a F. Gli alogeni sono molto elettronegativi, mentre i metalli alcalini presentano bassi valori di elettronegatività.
Il fluoro è l'elemento che presenta il valore più elevato di elettronegatività, seguito dall'ossigeno, dal cloro e dall'azoto. Gli elementi meno elettronegativi del sistema periodico sono il cesio e il francio.
Sebbene le scale di Mulliken e di Pauling sembrino completamente indipendenti tra di loro, i valori ottenuti con le due scale indicano lo stesso andamento.
La conoscenza dei valori di elettronegatività permette di prevedere se un legame sarà ionico o covalente. Se gli atomi sono uguali, la differenza di elettronegatività è zero e il legame sarà covalente puro; se la differenza di elettronegatività tra i due atomi è maggiore di 2, si avrà la formazione di un composto ionico.
Un legame covalente tra atomi diversi ha sempre un parziale carattere ionico che dipende dalla differenza di elettronegatività

tra gli atomi che lo costituiscono. Il legame ionico può essere considerato come un caso limite di legame covalente polare in cui lo spostamento degli elettroni verso l'atomo più elettronegativo è così marcato che si può parlare di un vero trasferimento di elettroni da un atomo all'altro.
Si definisce percentuale di carattere ionico di un legame il rapporto tra il momento dipolare della molecola AB e il momento dipolare calcolato assumendo che il composto sia completamente ionico, cioè sia costituito da A^+ e B^-:

$$\text{percentuale di carattere ionico} = \frac{\mu}{e\,d} \times 100$$

dove μ è il il momento dipolare della molecola AB, e è la carica dell'elettrone e d è la lunghezza del legame. Pauling propose un'equazione empirica che permette di correlare la percentuale di carattere ionico di un legame con la differenza di elettronegatività tra due elementi:

$$\text{percentuale di carattere ionico} = 1 - e^{-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}}$$

Nel caso degli acidi alogenidrici HI, HBr, HCl e HF vengono calcolate percentuali di carattere ionico di legame pari rispettivamente a 4, 11, 19 e 60%.
Come si può osservare i due metodi mostrano una concordanza abbastanza soddisfacente sebbene siano presenti molte eccezioni. In particolare, quando l'ammontare di carattere ionico supera il 50% bisogna ritenere il legame di natura essenzialmente ionica. Come regola generale, si ha formazione di un legame ionico tutte le volte che partecipa al legame un elemento del blocco s, mentre

si forma un legame covalente se entrambi gli elementi appartengono al blocco p.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.8 Strutture di Lewis

4.8.1 Strutture delle molecole poliatomiche

Per determinare le strutture di Lewis delle molecole poliatomiche occorre conoscere il modo in cui gli atomi sono legati tra di loro. Come regola generale bisogna ricordare che gli atomi di idrogeno si trovano sempre nelle posizioni terminali e che gli atomi di carbonio, tranne poche eccezioni, formano quattro legami con gli atomi vicini. Inoltre bisogna ricordare che negli acidi inorganici ossigenati, il non metallo si trova in posizione centrale, circondato dagli atomi di ossigeno ai quali sono legati gli atomi di idrogeno. Il procedimento per scrivere le strutture di Lewis è il seguente:

Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)

1. Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi, tenendo conto che ogni elemento dei gruppi principali fornisce un numero di elettroni pari al numero del gruppo a cui appartiene.

2. Calcolare il numero totale di elettroni necessario affinché ogni atomo sia circondato da otto elettroni e, qualora siano presenti atomi di idrogeno, ognuno di questi abbia due elettroni.

3. Fare la differenza tra questo numero e il numero totale di elettroni di valenza. Il risultato darà il numero di coppie elettroniche di legame.

4. Unire i vari atomi della molecola con legami semplici. Se il numero di coppie di legame risulta superiore al numero dei legami semplici, le coppie di elettroni in esubero possono essere usate per formare doppi o tripli legami tra gli atomi.

5. Disporre i rimanenti elettroni come coppie solitarie attorno ai vari atomi in modo da soddisfare la **regola dell'ottetto**.

Proviamo ad applicare queste regole per determinare la formula di struttura della molecola del cianuro di idrogeno (acido cianidrico), HCN.

1. Calcoliamo dapprima il numero di elettroni di valenza:

$$1 \text{ (da H)} + 4 \text{ (da C)} + 5 \text{ (da N)} = 10$$

2. Determiniamo il numero di elettroni necessario perché ogni atomo abbia una struttura di gas nobile:

$$2 \text{ (per H)} + 8 \text{ (per C)} + 8 \text{ (per N)} = 18$$

3. Otteniamo il numero di elettroni coinvolti nei legami:

$$18 - 10 = 8$$

per un totale di 4 legami.

4. Uniamo i tre atomi con dei legami semplici:

$$H - C - N$$

Avendo impiegato solo due coppie elettroniche di legame, usiamo gli altri 4 elettroni per formare dei legami multipli. Dal momento che l'idrogeno può essere solo monovalente, possiamo soltanto unire C e N con un triplo legame:

$$18 - 10 = 8$$

5. Poiché i legami impegnano solo 8 dei 10 elettroni di valenza, usiamo i rimanenti due elettroni per soddisfare la regola dell'ottetto, attribuendo una coppia solitaria all'atomo di N:

$$H - C \equiv N \,|$$

Questa è la formula di Lewis risultante, nella quale sono stati messi in evidenza tutti gli elettroni di valenza dei vari atomi.

ESEMPIO 4.3

Scrivere la formula di struttura dell'acido nitroso, HNO_2.

Calcoliamo il numero totale di elettroni di valenza presenti nella molecola:

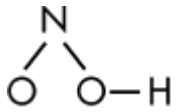
$$1\ (\text{da H}) + 5\ (\text{da N}) + [2 \bullet 6\ (\text{da O})] = 18$$

Determiniamo il numero di elettroni necessari perché ogni atomo raggiunga l'ottetto e l'atomo di idrogeno possieda due elettroni:

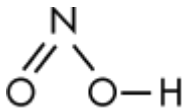
$$2\ (\text{per H}) + 8\ (\text{per N}) + 2 \bullet 8\ (\text{per O}) = 26$$

La differenza tra questi due numeri (26 – 18) = 8 ci dà il numero di elettroni coinvolti nei legami. Dividendo per due otteniamo il numero di coppie elettroniche condivise, cioè il numero di legami presenti nel composto, che risultano 4.

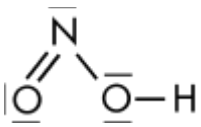
A questo punto uniamo tutti gli atomi tramite legami semplici:



Il numero di coppie condivise è 3, per cui è necessario attribuire un quarto legame. Ricordando che l'azoto è abitualmente tricovalente, uniamo con un doppio legame l'N e l'atomo di O bicovalente non legato all'atomo di idrogeno:



Per completare la struttura sistemiamo le restanti coppie attorno agli atomi:



4.8.2 Strutture degli ioni poliatomici

I composti ionici non possono essere descritti dalle strutture di Lewis poiché tra gli anioni e i cationi vi sono solo interazioni di natura elettrostatica e non vi è condivisione di elettroni tra gli ioni di segno opposto. Se consideriamo un composto ionico binario come CaF_2, la sua struttura non può essere scritta come:

$$|\underline{\overline{F}} - Ca - \underline{\overline{F}}| \qquad \text{ma semplicemente come } Ca^{2+}\ 2\,F^{-}$$

per indicare quali sono i cationi e gli anioni che costituiscono il reticolo cristallino.

Esistono tuttavia moltissimi composti ionici nei quali il catione o l'anione, o in certi casi entrambi, sono costituiti da più atomi. Se consideriamo per esempio il cianuro di potassio, KCN, vediamo che questo sale è costituito dal catione K^+ e dall'anione biatomico CN^-. Lo ione CN^- è costituito da due atomi che sono uniti tra di loro tramite un legame covalente. La struttura del composto deve essere quindi scritta come segue:

$$K^+\ [\,|C \equiv N|\,]^-\quad \text{e non} \quad K - C \equiv N|$$

tenendo presente che la carica negativa appartiene a tutto l'anione e non ad un atomo in particolare.

ESEMPIO 4.4

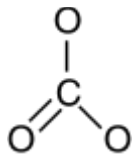
Scrivere la formula di struttura dello ione carbonato, $CO_3^{\,2-}$.

Calcoliamo il numero totale di elettroni di valenza presenti, ricordando che dobbiamo aggiungere due elettroni in più per ottenere la carica negativa dello ione

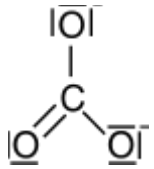
:

$$4\ (\text{da C}) + 3 \bullet 6\ (\text{da O}) + 2\ (\text{carica dello ione}) = 24$$

Affinché ciascun atomo possa avere il suo ottetto occorreranno 4 • 8 = 32 elettroni dei quali 32 – 24 = 8 elettroni saranno coinvolti nei legami. Questi possono essere ripartiti in due legami singoli ed in un legame doppio:



Avendo impiegato solo 8 dei 24 elettroni di valenza, assegniamo i rimanenti 16 elettroni come coppie solitarie agli atomi, in modo che ciascuno di essi raggiunga una configurazione otteziale:



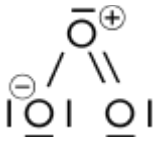
In definitiva, per descrivere la struttura dei composti ionici contenenti ioni poliatomici, occorre evidenziare quali sono gli anioni e i cationi e scrivere le strutture di Lewis dei singoli ioni. Per il calcolo del numero di elettroni di valenza bisogna tenere conto della carica dello ione: uno ione bivalente negativo come SO_4^{2-} possiederà 2 elettroni in più, mentre uno ione positivo come NH_4^+ avrà un elettrone in meno.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

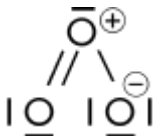
4.9 Risonanza

Un elemento può esistere in due o più forme fisiche che differiscono per la struttura molecolare o per il modo in cui sono legati gli atomi nel reticolo cristallino. L'ossigeno, per esempio, esiste sotto forma di molecola biatomica, O_2, e sotto forma di ozono, con molecola triatomica, O_3. Questo fenomeno prende il nome di **allotropia**.

Scriviamo la struttura dell'ozono secondo le regole di Lewis. Il numero totale di elettroni disponibili per i legami sono (3 • 8) – (3 • 6) = 6, corrispondenti a tre coppie di legame. Uniamo i tre atomi di ossigeno usando un legame semplice ed un legame doppio, e sistemiamo attorno ai tre atomi le rimanenti 6 coppie di elettroni:



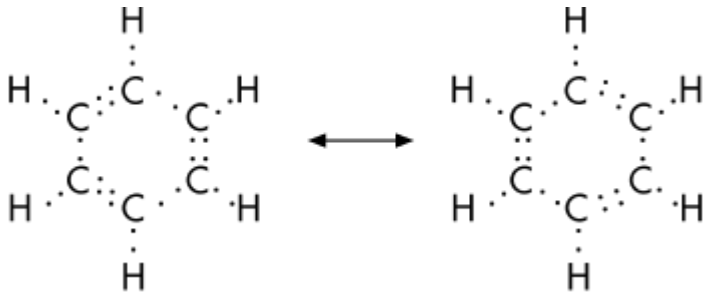
Se questa struttura fosse corretta, uno degli atomi di ossigeno sarebbe legato all'atomo centrale con un legame semplice e l'altro con un legame doppio. In realtà gli atomi di ossigeno sono identici per cui è possibile scrivere una struttura perfettamente equivalente:



Ciò significa che nessuna delle due rappresentazioni, se presa da sola, è adatta a descrivere la struttura reale della molecola, poiché in realtà le due distanze di legame sono identiche.

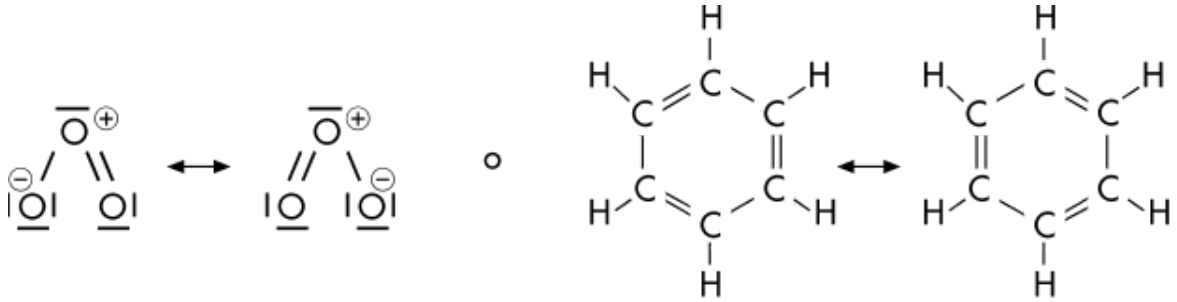
La molecola del benzene, C_6H_6, offre un altro esempio del fatto che molti composti non possono essere rappresentati da una sola formula di struttura. Infatti il numero di atomi di idrogeno è insufficiente per potere scrivere una struttura con uno scheletro lineare formato da 6 atomi di carbonio rispettando la regola dell'ottetto.

La struttura del benzene fu un rompicapo per i chimici sino a quando Kekulé, nel 1865, ebbe la geniale intuizione di immaginare una formula nella quale i 6 atomi di carbonio sono legati tra di loro in una struttura ciclica planare. Calcolando il numero di elettroni disponibili per il legame si ricavano 15 coppie elettroniche, che sono ripartite in 6 legami tra gli atomi di carbonio, 6 legami tra carbonio e idrogeno e 3 ulteriori legami da impiegare per formare legami multipli:

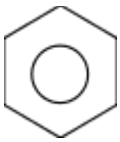


Entrambe le formule soddisfano i requisiti richiesti, per cui non è possibile scegliere una struttura piuttosto che l'altra. D'altro canto il benzene non contiene eguali proporzioni di molecole aventi le due strutture né sembra plausibile ritenere che il benzene esista per una certa frazione del suo tempo sotto una forma e per un'altra frazione di tempo nell'altra forma. In realtà la molecola del benzene ha una struttura che non può essere descritta dalla rappresentazione convenzionale delle strutture di Lewis e il legame tra gli atomi di carbonio deve essere intermedio tra un

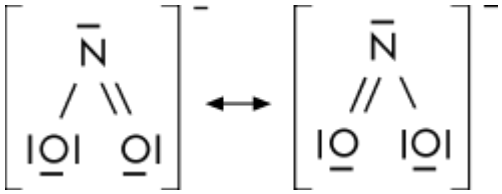
legame semplice ed un legame doppio, in accordo con l'esistenza di una sola lunghezza di legame C – C.
Quando si verificano situazioni di questo genere si dice che le formule equivalenti o **formule limiti** sono in **risonanza** tra di loro e che la molecola è un **ibrido di risonanza**, intendendo che essa possiede caratteristiche descritte da entrambe le strutture senza essere rappresentata in realtà da nessuna di esse. Un ibrido di risonanza è come un mulo che presenta le caratteristiche di un asino e di un cavallo senza essere ovviamente un animale che è in parte asino e in parte cavallo. Per descrivere composti come l'ozono e il benzene bisogna quindi scrivere tutte le formule convenzionali possibili e metterle in relazione l'una con l'altra tramite il simbolo ↔, il quale indica che la struttura vera è intermedia tra le strutture rappresentate:



In genere le strutture di Kekulé vengono rappresentate con degli esagoni nei quali vengono sottintesi gli atomi di carbonio ai vertici e gli atomi di idrogeno ad essi legati. In particolare la rappresentazione di un esagono con un cerchio interno indica che i legami tra gli atomi di carbonio sono tutti equivalenti tra di loro:



Un altro esempio di risonanza è dato dallo ione NO_2^-, che non può essere descritto da una sola struttura, ma deve essere rappresentato più correttamente tramite due strutture di Lewis equivalenti:



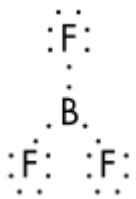
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.10 Eccezioni alla regola dell'ottetto

La regola dell'ottetto non è soddisfatta in tutti i composti ed è possibile descrivere strutture nelle quali uno degli atomi è circondato da un numero di elettroni maggiore o minore di otto.
Tra i **composti con ottetto incompleto** ricordiamo quelli in cui sono presenti elementi dei gruppi II A e III B del sistema periodico come berillio, boro e alluminio. Un esempio è rappresentato dal cloruro di berillio, $BeCl_2$, la cui struttura è la seguente:

$$v^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2m^2r^2}$$

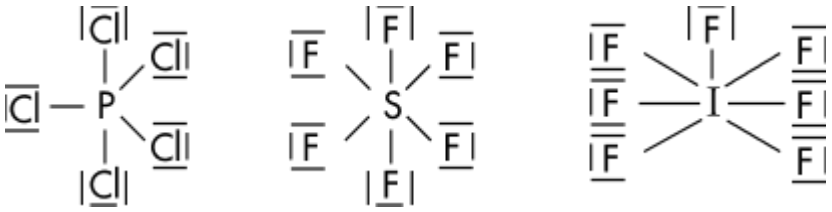
nella quale il berillio è circondato solo da 4 elettroni. In questo composto il berillio forma due legami covalenti poiché possiede soltanto due elettroni di valenza.
Analogamente il boro e l'alluminio formano composti con gli alogenuri nei quali l'atomo centrale ha solo sei elettroni. Riportiamo come esempio la struttura del trifluoruro di boro, BF_3:



Questo tipo di molecola è particolarmente reattiva (come vedremo nel Capitolo 5) e può partecipare a reazioni in cui si raggiunge

l'ottetto completo attorno ad ogni atomo.
Tra i composti che non rispettano la regola dell'ottetto vi sono le **molecole che possiedono un numero dispari di elettroni**. Questo è il caso dell'ossido di azoto, NO, nel quale vi è un totale di 11 elettroni di valenza (5 provenienti dall'azoto e 6 dall'ossigeno):

In questa molecola solo l'ossigeno riesce a raggiungere la configurazione otteziale mentre l'azoto risulta circondato da 7 elettroni.
La regola dell'ottetto è quasi sempre verificata nel caso delle molecole che contengono elementi non metallici del secondo periodo, i cui orbitali di valenza (2s e 2p) non possono accogliere più di otto elettroni. Esistono tuttavia molte eccezioni se consideriamo i composti formati dagli elementi del terzo periodo e dei periodi successivi. Per esempio le molecole di alcuni alogenuri come PCl_5, SF_6 e IF_7, possono essere descritte da strutture nelle quali l'atomo centrale è circondato da un numero di elettroni superiore ad 8:

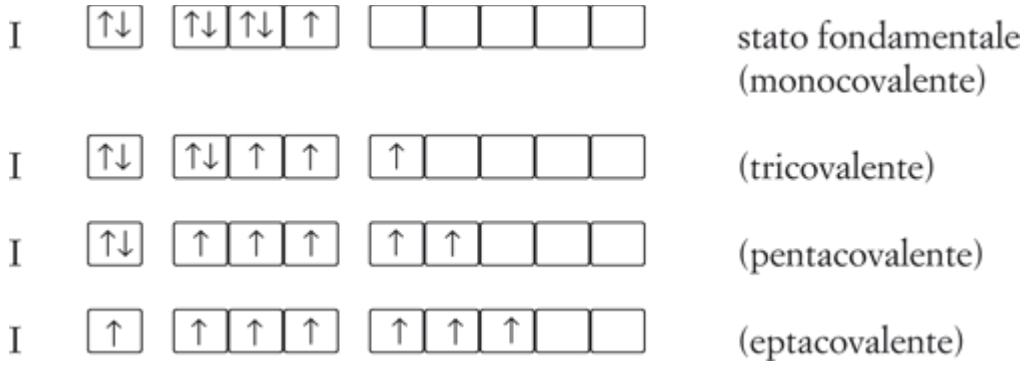


Come si può notare in questi composti gli atomi di P, S e I sono circondati rispettivamente da 10, 12 e 14 elettroni. Per giustificare le strutture di queste molecole si può ricorrere alla cosiddetta **espansione dell'ottetto**.

Consideriamo un elemento del terzo periodo come il fosforo, la cui configurazione elettronica esterna è $3s^2 3p^3$:

In base a questa configurazione il fosforo può impiegare i suoi tre elettroni spaiati formando tre legami covalenti come nel caso di PH_3 o PCl_3.
Gli orbitali 3d vuoti hanno un'energia non molto superiore a quella degli orbitali 3s e 3p, per cui i due elettroni accoppiati presenti nell'orbitale 3s possono essere disaccoppiati con promozione di uno dei due elettroni in uno dei cinque orbitali 3d:

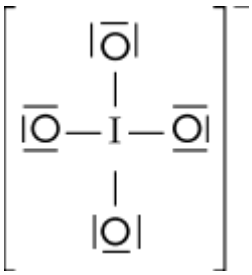
In questo modo vi sono 5 elettroni spaiati e il fosforo potrà formare 5 legami covalenti come nel caso di PCl_5.
Un analogo ragionamento può essere applicato allo iodio ($[Kr]5s^2 5p^5$), il quale possedendo 7 elettroni di valenza può disaccoppiare sino a tre coppie di elettroni potendo quindi formare rispettivamente 3, 5 e 7 legami:



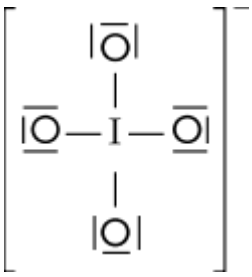
L'espansione dell'ottetto non può avvenire per gli elementi del secondo periodo poiché gli orbitali vuoti più vicini ai 2p sono gli

orbitali 3s e i 3p, che hanno energie notevolmente superiori. Inoltre questi elementi sono piccoli di dimensione per cui, diversamente dagli elementi dei periodi successivi, non possono coordinare molti atomi. Ciò giustifica l'esistenza di alogenuri dell'azoto di formula NX_3, mentre non si conoscono composti del tipo NX_5.

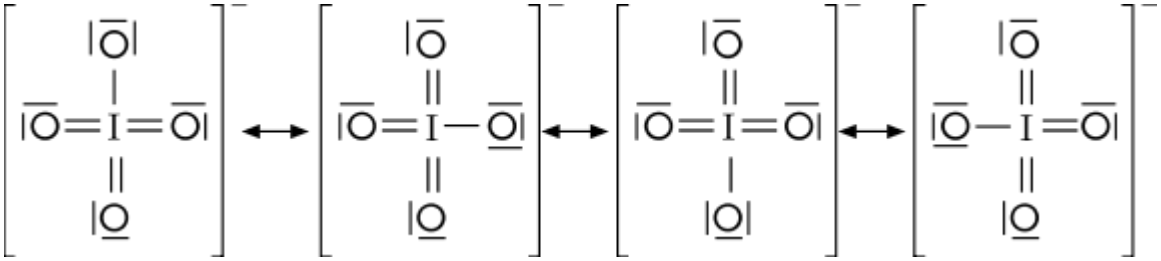
Bisogna infine tener presente che una molecola o uno ione possono essere descritti da differenti formule di Lewis a seconda che venga o meno applicata la regola dell'espansione dell'ottetto. Proviamo per esempio a determinare la – struttura dello ione periodato, IO_4^-. Usando le regole consuete, sapendo che lo iodio possiede 7 elettroni di valenza mentre ogni atomo di ossigeno ne ha 6, occorrerà sistemare [7 + (4 • 6) + 1] = 32 elettroni, dei quali 8 daranno luogo a 4 legami, mentre i rimanenti 24 costituiranno 12 coppie solitarie localizzate attorno ai quattro atomi di ossigeno:



Se lo iodio utilizza tre orbitali di tipo d, può comportarsi come eptacovalente formando 7 legami con i quattro atomi di ossigeno:



In realtà la struttura vera dello ione periodato è un ibrido di risonanza tra la prima struttura e le quattro strutture equivalenti nelle quali si tiene conto dell'espansione dell'ottetto:



- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.11 Carica formale

Quando si scrive una struttura di Lewis per una molecola o per uno ione poliatomico, è possibile assegnare ai singoli elementi una **carica formale,** che rappresenta la differenza tra il numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro e il numero di elettroni assegnati all'atomo nella formula.

Per calcolare la carica formale bisogna tenere conto che ciascun atomo possiede entrambi gli elettroni delle sue coppie solitarie mentre gli elettroni di legame devono essere attribuiti suddividendoli egualmente tra gli atomi che essi legano:

carica formale = numero degli elettroni di valenza – (numero degli elettroni delle coppie solitarie $+\frac{1}{2}$ numero degli elettroni condivisi)

In seguito a questo procedimento un atomo può assumere una carica formale negativa o positiva a seconda che il numero di elettroni che possiede risulta rispettivamente maggiore o minore di quello posseduto dall'atomo isolato. Se gli elettroni assegnati all'atomo sono uguali agli elettroni di valenza, la carica formale dell'elemento sarà ovviamente uguale a zero. In una molecola neutra la somma delle varie cariche formali deve essere uguale a zero, mentre in uno ione la somma delle cariche formali deve coincidere con la carica dello ione.

Il valore della carica formale di un elemento in un composto o in uno ione può variare al variare della singola struttura considerata. Calcoliamo per esempio le cariche formali degli atomi nelle due strutture dell'ossido di carbonio:

$$|C{=}\bar{O}| \qquad\qquad |C{\equiv}O|$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad \text{II}$$

Il carbonio appartiene al gruppo IV B per cui possiede 4 elettroni di valenza. Nella formula I la sua carica è zero poiché possiede una coppia solitaria e condivide 4 elettroni con l'atomo di ossigeno:

$$\text{carica formale (C)} = 4 - (2 + \frac{1}{2} \bullet 4) = 4 - 4 = 0 \qquad \text{Struttura I}$$

Nella formula II la carica del carbonio è –1 poiché possiede ancora una coppia solitaria, ma questa volta condivide 6 elettroni con l'ossigeno:

$$\text{carica formale (C)} = 4 - (2 + \frac{1}{2} \bullet 6) = 4 - 5 = -1 \qquad \text{Struttura II}$$

L'ossigeno possiede 6 elettroni di valenza, di conseguenza nella formula I avrà carica zero, avendo due coppie solitarie e condividendo 4 elettroni con il carbonio:

$$\text{carica formale (O)} = 6 - (4 + \frac{1}{2} \bullet 4) = 6 - 6 = 0 \qquad \text{Struttura I}$$

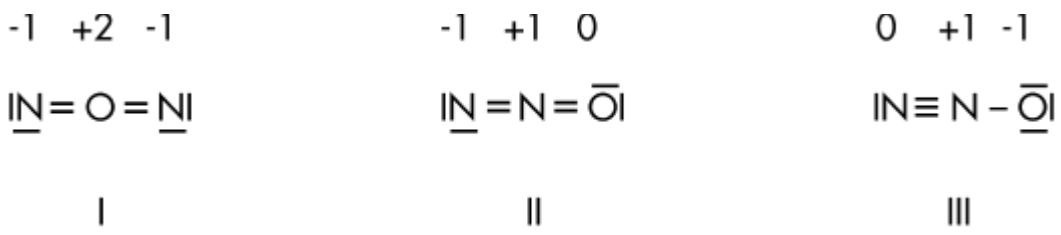
Nella formula II la carica dell'ossigeno è +1 poiché questa volta ha una sola coppia solitaria e condivide 6 elettroni con il carbonio:

$$\text{carica formale (O)} = 6 - (2 + \frac{1}{2} \bullet 6) = 6 - 5 = +1 \qquad \text{Struttura II}$$

La carica formale è molto utile quando è possibile scrivere più strutture, poiché permette di decidere quali di queste è la più plausibile. Infatti è poco probabile che un atomo abbia una carica formale molto elevata (positiva o negativa) o che un atomo molto

elettronegativo abbia carica positiva e viceversa. In genere le strutture piu probabili sono quelle nelle quali le cariche formali sono più vicine a zero.

Consideriamo per esempio la molecola dell'ossido di diazoto, N_2O. Non conoscendo l'esatta disposizione degli atomi potremmo scrivere tre possibili formule di struttura:



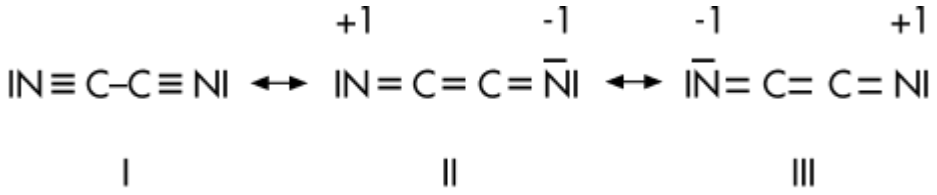
Il calcolo della carica formale suggerisce che la struttura I è poco probabile poiché l'ossigeno, che è l'elemento più elettronegativo tra i due, avrebbe una carica +2. D'altro canto determinazioni sperimentali hanno messo in evidenza che l'ossigeno è un elemento terminale e non centrale per cui la struttura I deve essere scartata.

L'N_2O è quindi un ibrido di risonanza tra le strutture II e III e la struttura III deve essere ritenuta la più probabile poiché è quella in cui l'elemento più elettronegativo ha carica formale negativa:

ESEMPIO 4.5

Stabilire qual è la formula di struttura più probabile del cianogeno, C_2N_2.

Usando le regole di Lewis, possiamo scrivere le seguenti formule di struttura per il cianogeno:



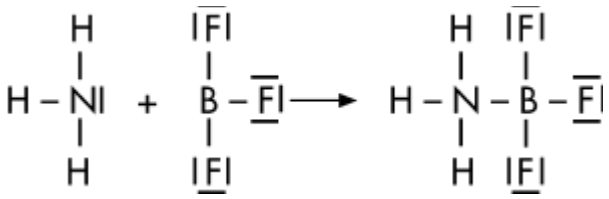
Attribuendo le cariche formali ai vari atomi possiamo facilmente dedurre che la struttura più probabile è la I, nella quale tutti gli atomi hanno cariche formali uguali a zero.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

4.12 Legame di coordinazione o dativo

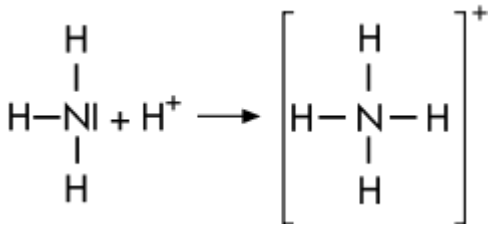
Un legame covalente si forma per condivisione di un elettrone di un atomo con l'elettrone di un secondo atomo. In alcuni legami però la coppia di elettroni condivisi può provenire da uno solo dei due atomi: questo tipo di legame viene chiamato l**egame di coordinazione** o **legame dativo**.

Consideriamo la formazione del composto NH_3BF_3 che si ottiene per reazione tra trifluoruro di boro, BF_3, e ammoniaca NH_3:

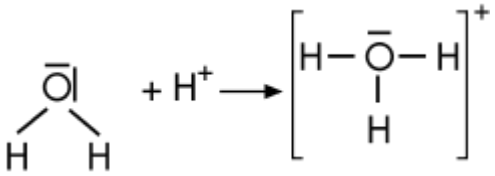


L'atomo di azoto mette in comune il suo doppietto solitario con l'atomo di boro, cosicché sia N che B raggiungono una configurazione otteziale. L'atomo di azoto si comporta da **donatore**, mentre l'atomo di boro agisce da **accettore**. In generale, ogni atomo che possiede una coppia di elettroni non condivisa nello strato più esterno può comportarsi da donatore nei confronti di un adatto accettore. Viceversa, ogni atomo che non abbia il massimo numero possibile di coppie elettroniche si può comportare da accettore.

Una molecola di ammoniaca, NH_3, può reagire con uno ione idrogeno, H^+, + per formare lo ione ammonio, NH_4, secondo la reazione:



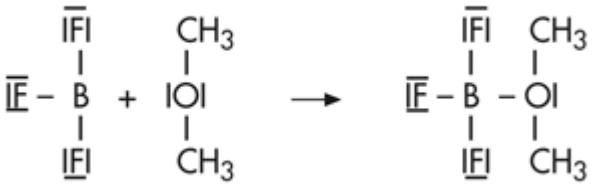
In questo caso, l'atomo di azoto mette in comune il doppietto elettronico con lo ione H^+ che, essendo privo di elettroni, si comporta da accettore. Un altro esempio di formazione di legame dativo è quello della reazione di uno ione H^+ con una molecola di H_2O per dare lo ione ossonio, H_3O^+:



L'atomo di ossigeno forma un legame di coordinazione con lo ione H^+, mettendo in condivisione una delle sue due coppie elettroniche solitarie.

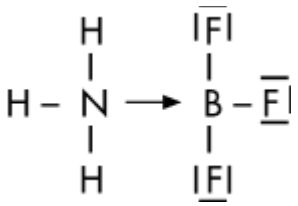
ESEMPIO 4.6

Descrivere la struttura del composto risultante dalla reazione tra trifluoruro di boro, BF_3, e dimetiletere, $O(CH_3)_2$.

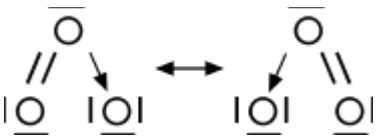


L'atomo di ossigeno agisce da donatore fornendo un doppietto elettronico all'atomo di boro.

Mentre il legame covalente è rappresentato normalmente tramite un trattino tra i simboli dei due atomi legati, il legame di coordinazione è talvolta indicato con una freccia orientata dall'atomo donatore verso l'atomo accettore. Così la formula di struttura di NH_3BF_3 può essere rappresentata come:



Occorre tuttavia tener presente che una volta formato, non è possibile distinguere un legame dativo da un normale legame covalente. Infatti nello ione NH_4^+ i 4 legami N–H presenti sono perfettamente uguali e hanno tutti la stessa lunghezza.
Bisogna infine notare che alcune molecole, come quella dell'ozono vista precedentemente, possono essere rappresentate da formule risonanti in cui un atomo è considerato donatore:



- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

4.1 Indicare tre ioni che siano isoelettronici con l'argon.

4.2 Quale dei seguenti ioni ha la configurazione elettronica di un gas nobile:

a) Fe^{2+}

b) Sc^{3+}

c) Ag^{+}

d) Te^{2-}

e) Au^{3+}?

4.3 Indicare il più polare tra i due legami: a) S–H; b) S–F.

4.4 Dire quale tipo di legame esiste nei seguenti composti:

a) Cl_2;

b) PCl_3;

c) LiCl;

d) S_2Cl_2;

e) Cl_2O;

f) $MgCl_2$.

4.5 Calcolare la percentuale di carattere ionico in CsF e NaCl.

4.6 Scrivere le strutture di Lewis per i seguenti composti:

a) CCl_4;

b) NH_4Cl;

c) $HClO_2$.

4.7 Scrivere le strutture di Lewis per i seguenti ioni:

a) HSO_4^- ; b) NO^+ ; c) ClO_3^- .

4.8 Scrivere le strutture di Lewis per i seguenti composti:

a) BCl_3;

b) SF_6; c) ICl_3.

4.9 Scrivere le strutture di risonanza delle seguenti specie:

a) NO_2^- ;

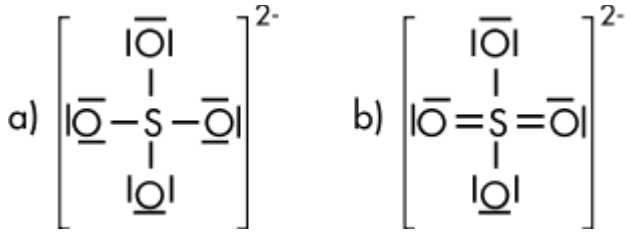
b) ClO_4^- ;

c) SO_2;

d) CO_3^{2-} .

4.10 Indicare quale delle seguenti molecole è polare: PCl_3, $CHCl_3$, Cl_2O.

4.11 Calcolare la carica formale degli atomi presenti nelle seguenti formule di struttura:



4.12 Suggerire una struttura chimica plausibile per lo ione OCN^-.

4.13 Stabilire se il composto CCl_4, a struttura tetraedrica, è polare o apolare.

4.14 Dire se i seguenti composti sono ionici o covalenti: a) biossido di carbonio; b) ossido di calcio; c) cloruro di potassio; d) trifluoruro di cloro.

4.15 Stabilire per ogni coppia il composto con maggiore energia reticolare: a) MgO e CaO; b) KCl e KI; c) MgO e NaF.

4.16 Scrivere le formule di risonanza di SO_3.

4.17 Scrivere le formule di risonanza dello ione solfito, SO_3^{2-}, e calcolare le cariche formali di ciascuno degli atomi che costituiscono questo ione.

4.18 Scrivere le strutture di Lewis delle specie seguenti:
a) ClF_3; b) SF_4; c) SO_2.
4.19 Scrivere le strutture di Lewis delle seguenti molecole organiche: a) etanolo (CH_3CH_2OH); b) etilammina ($CH_3CH_2NH_2$); c) acido acetico (CH_3COOH); d) anilina ($C_6H_5NH_2$).
4.20 Scrivere le formule di risonanza dei seguenti ioni:
a) fosfato $\left(PO_4^{3-}\right)$;
b) perclorato $\left(CIO_4^{-}\right)$;
c) solfato $\left(SO_4^{2-}\right)$;
d) nitrato $\left(NO_3^{-}\right)$.
4.21 Determinare le cariche formali nelle strutture di risonanza più stabili di: a) etino; b) metano; c) acido solforico; d) biossido di carbonio.
4.22 Ordinare i seguenti legami in ordine crescente di polarità:
a) O-H;
b) N-H;
c) F-H.
4.23 Indicare in quali delle seguenti molecole non esistono legami polari:
a) I_2; b) P_4; c) H_2O; d) CH_4.
4.24 Scrivere le strutture di Lewis di:
a) metano; b) ammoniaca; c) acqua; d) fluoruro di idrogeno.
4.25 Senza ricorrere a dati numerici, ordinare gli ossidi degli elementi del gruppo 12 (IIB) in funzione delle loro energie reticolari.
4.26 Senza ricorrere a dati numerici, ordinare gli alogenuri di potassio in funzione delle loro energie reticolari.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

5 Il legame chimico II

Introduzione

La teoria di Lewis del legame chimico venne formulata nel 1916, prima che vi fosse l'avvento della meccanica ondulatoria. Nel 1927, appena un anno dopo la pubblicazione dell'equazione di Schrödinger, W. Heitler e F. London applicarono con successo la teoria quantomeccanica al problema della struttura della molecola dell'idrogeno.
Per descrivere il comportamento degli elettroni nelle molecole è possibile scrivere equazioni di Schrödinger piuttosto complesse le cui soluzioni possono essere ottenute solo usando delle tecniche di approssimazione. Per risolvere queste equazioni esistono due metodi differenti che prendono il nome rispettivamente di **teoria del legame di valenza** e **teoria degli orbitali molecolari**.
La teoria del legame di valenza, basata sulla trattazione di Heitler e London e successivamente sviluppata da J. C. Slater e L. Pauling, è una razionalizzazione, in termini di meccanica ondulatoria, del concetto di legame inteso come condivisione di una coppia di elettroni tra due atomi. Questo metodo permette una buona descrizione delle geometrie molecolari ma è poco adatto a fornire indicazioni quantitative sugli stati energetici delle molecole.

La teoria degli orbitali molecolari, introdotta nel 1927 da Burrau per la molecola ione H_2^+ e sviluppata da R. S. Mulliken e J. Lennard–Jones, considera invece la struttura della molecola come se fosse la struttura di un atomo in cui gli elettroni sono distribuiti su orbitali molecolari policentrici.
In questo capitolo descriveremo brevemente entrambi i metodi poiché, a seconda dei casi, un metodo può essere più appropriato dell'altro per descrivere determinate proprietà delle molecole, quali le energie di legame o le geometrie molecolari.

5.1 Teoria del legame di valenza

Il **metodo del legame di valenza**, indicato anche con la sigla **VB** dall'inglese "**valence bond**", descrive la formazione delle molecole in un modo che corrisponde alla rappresentazione chimica convenzionale. Consideriamo per semplicità la formazione della molecola di idrogeno che è stata la prima molecola studiata con la meccanica ondulatoria ed è una delle poche per la quale sono possibili calcoli pressoché esatti.
Supponiamo di avere un sistema costituito da due atomi di idrogeno infinitamente lontani tra di loro e di avvicinarli progressivamente. Nella Figura 5.1 è mostrato un diagramma di Lennard-Jones in cui l'energia potenziale del sistema varia in funzione della distanza tra i due atomi di idrogeno.

Quando i due atomi sono molto lontani l'uno dall'altro, non vi sono interazioni di natura elettrostatica e l'energia potenziale del sistema viene assunta arbitrariamente uguale a zero. Come indicato dalla linea continua della Figura 5.1, man mano che gli atomi si avvicinano si fanno sentire le forze di attrazione tra le nuvole elettroniche e i nuclei dei due atomi, per cui l'energia potenziale diminuisce al diminuire della distanza. Per distanze molto piccole l'energia aumenta molto rapidamente perché prevalgono le forze di repulsione tra le nuvole elettroniche dei due atomi e tra i due nuclei. Il risultato di questi due effetti opposti è il raggiungimento di un valore minimo nella curva dell'energia potenziale che rappresenta l'energia del legame tra i due atomi di idrogeno.

In accordo con il principio di Pauli, il minimo di energia potenziale si raggiunge solo se i due elettroni hanno spin opposto. Se invece i due elettroni hanno spin parallelo, avvicinando i due atomi l'energia potenziale cresce secondo la linea tratteggiata, per cui non si può avere formazione di legame.

Il valore della distanza relativa al minimo di energia è la **lunghezza di legame della molecola**, **che corrisponde sperimentalmente a 74 pm.** Tale distanza è inferiore al doppio del raggio dell'orbitale 1s dell'atomo di H, pari a 53 pm, indicando che nella formazione del legame si è avuta una sovrapposizione tra i due orbitali. Ciò è mostrato nella Figura 5.2, dove la zona più scura rappresenta la regione attorno ai nuclei dove è massima la probabilità di trovare il doppietto elettronico che forma il legame.

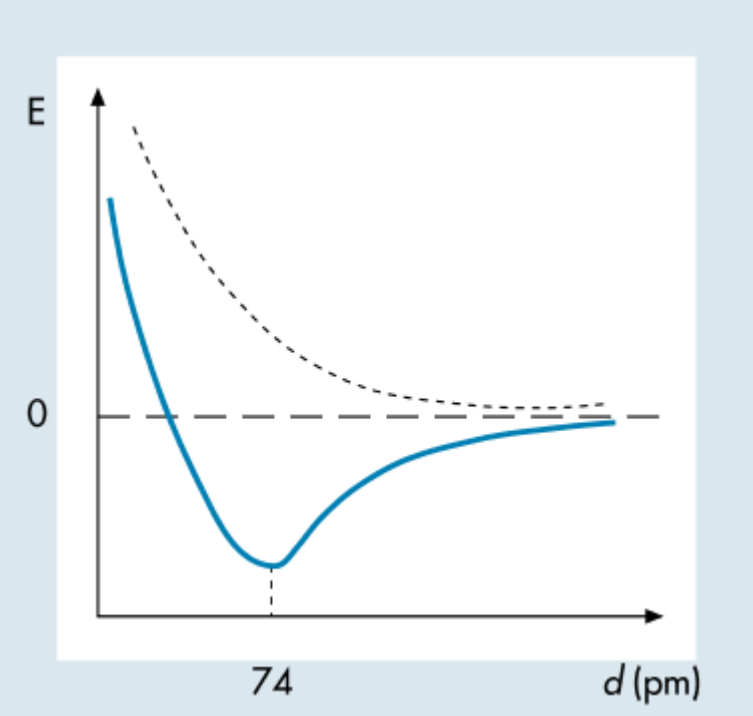


FIGURA 5.1 Variazione dell'energia potenziale E in funzione della distanza tra due atomi di idrogeno, d.

È opportuno sottolineare che ognuno degli elettroni condivisi non è associato all'uno oppure all'altro dei due atomi di idrogeno, ma appartiene contemporaneamente ad entrambi. Gli elettroni possono trovarsi dappertutto, ma spendono la maggior parte del loro tempo nello spazio tra i due nuclei dove sono attratti simultaneamente dai due protoni.

Secondo la teoria del legame di valenza il legame covalente tra due atomi di idrogeno consiste quindi nella sovrapposizione dei due orbitali atomici occupati da elettroni singoli aventi spin antiparalleli. Questo metodo può essere esteso allo studio di qualunque legame tra due atomi in una molecola. Ovviamente la condizione indispensabile perché si formi un legame covalente è che gli atomi coinvolti possiedano elettroni spaiati.

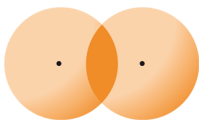


FIGURA 5.2 Formazione della molecola H_2 per sovrapposizione dei due orbitali atomici 1s.

Ciò spiega perché non esistono molecole He_2, o Be_2, dal momento che questi atomi non hanno elettroni spaiati come si evince dalle loro configurazioni elettoniche che sono rispettivamente $1s^2$ e $1s^2 2s^2$.

Vediamo il caso di una molecola come Cl_2. Poiché l'atomo di cloro ha la seguente configurazione elettronica:

Cl [Ne] $3s^2 3p^5$ [↑↓] [↑↓][↑↓][↑]

l'accoppiamento dei due elettroni spaiati $3p_x$ permette la formazione di un legame semplice tra i due atomi di cloro. Tale legame può essere rappresentato tramite la sovrapposizione dei due orbitali secondo lo schema della Figura 5.3.

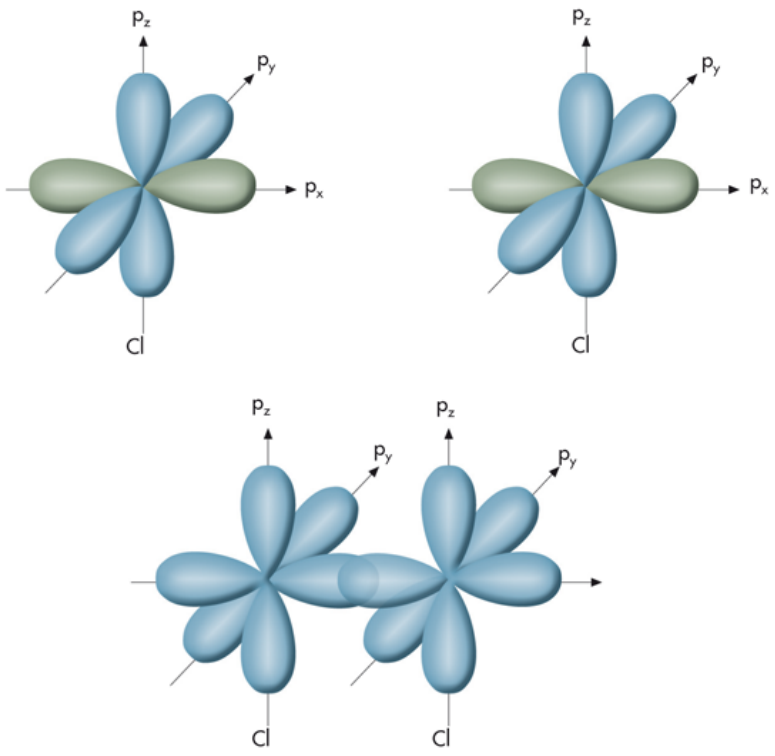


FIGURA 5.3 Rappresentazione della sovrapposizione di due orbitali $3p_x$ per la formazione della molecola Cl_2. Gli orbitali p_y e p_z rappresentano orbitali completamente pieni, mentre l'orbitale p_x rappresenta l'orbitale semipieno.

Nella Figura 5.4 è schematizzata la formazione della molecola di HCl ottenuta per sovrapposizione dell'orbitale 1s dell'idrogeno con l'orbitale $3p_X$ del cloro.
Vediamo ora il caso della molecola N_2.

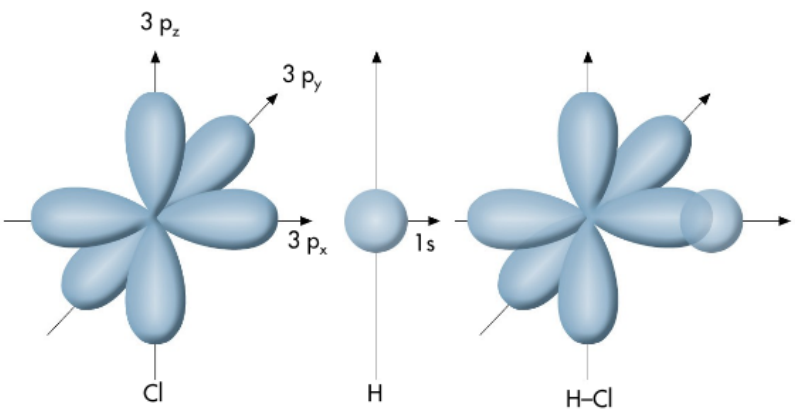


FIGURA 5.4 Rappresentazione della formazione della molecola di HCl.

In base alla configurazione elettronica dell'azoto:

N [He] $2s^2 2p^3$ [↑↓] [↑] [↑] [↑]

è possibile giustificare la formazione di tre legami tra i due atomi di N, per accoppiamento dei tre elettroni spaiati $2p_X$, $2p_Y$ e $2p_Z$.
Come si può osservare nella Figura 5.5, i tre legami non sono equivalenti tra di loro poiché la sovrapposizione tra gli orbitali $2p_X$ risulta maggiore di quella tra gli orbitali $2p_Y$ e $2p_Z$.
Il legame tra due atomi è tanto più forte quanto maggiore risulta la sovrapposizione degli orbitali atomici. Quando un legame è formato dalla combinazione di due orbitali di tipo s o di tipo p_X, la sovrapposizione degli orbitali avviene lungo l'asse congiungente i due nuclei e la densità elettronica risulta massima nella zona internucleare. Se invece un legame è dovuto alla combinazione di

due orbitali di tipo p_y o p_z, la sovrapposizione di questi orbitali paralleli avviene su due zone che si trovano rispettivamente sopra e sotto la congiungente dei due nuclei. Il primo tipo di legame è detto **legame σ**, mentre gli altri due sono chiamati **legami π**.
Un legame σ può essere pure il risultato della sovrapposizione di un orbitale di tipo s e di un orbitale di tipo p, come nel caso della molecola di HCl. È facile osservare che in presenza di un legame σ si ha un ricoprimento degli orbitali più esteso che nel caso del legame π, per cui un legame σ è sempre più forte di un legame π.
Quando esiste un solo legame semplice tra due atomi, questo legame è sempre di tipo σ, mentre quando sono presenti legami multipli, uno è di tipo σ e gli altri sono di tipo π.

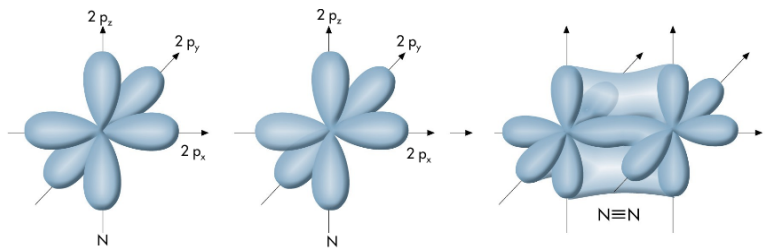


FIGURA 5.5 Rappresentazione della formazione della molecola N_2.

INSERTO 5.1

È possibile rendersi conto in maniera qualitativa della relazione che esiste tra la forza di un legame e l'entità della sovrapposizione tra gli orbitali atomici usati per formare questo legame. La sovrapposizione può essere valutata con il semplice esame delle rappresentazioni geometriche degli orbitali interessati, tenendo presente che la funzione d'onda di un orbitale di tipo s è positiva in ogni punto dello spazio, mentre le funzioni d'onda degli orbitali di tipo p e di tipo d possono assumere sia valori positivi che negativi. La sovrapposizione S tra due orbitali Ψ_A *e* Ψ_B *in un volume V dello spazio è data da:*

$$S = \int \Psi_A \Psi_B dV$$

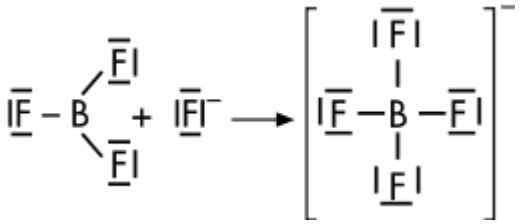
dove S è chiamato integrale di sovrapposizione. Se il valore di S è positivo, si ha un accumulo di carica elettronica tra i due nuclei e si forma il legame; se l'integrale di sovrapposizione è zero, i due orbitali non interagiscono e non si ha quindi formazione di legame.

Nella Figura 5.6 sono rappresentati alcuni esempi di sovrapposizione degli orbitali atomici appartenenti a due atomi diversi:

Le combinazioni tra gli orbitali mostrati negli esempi (a)–(d), hanno tutte un integrale di sovrapposizione maggiore di zero per cui potranno dare luogo ad un legame. L'entità della sovrapposizione dipende dalla distanza internucleare e dalle dimensioni relative degli orbitali. Ovviamente un legame risulta – tanto più forte quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali. Un legame s–p ha un'energia di legame circa √3 volte maggiore di quella di un legame s–s, mentre un legame p_x–p_x è circa 3 volte più forte di un legame s–s.

Negli esempi mostrati nei casi (e)–(h), a causa della simmetria degli orbitali p e d, i contributi positivi e negativi di S si annullano tra di loro, per cui non si potrà avere alcun legame (zone non ombreggiate).

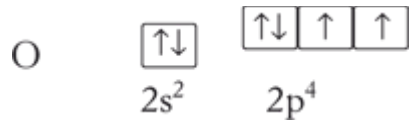
Secondo il metodo del legame di valenza il legame di coordinazione si realizza per sovrapposizione di un orbitale vuoto di un atomo accettore con un orbitale pieno di un atomo donatore. Consideriamo, per esempio, la formazione – dello ione fluoborato, BF_4, per reazione del trifluoruro di boro, BF_3, con lo ione fluoruro, F^-:



Lo ione fluoruro, F^-, agisce da donatore, mettendo in comune uno dei suoi quattro doppietti elettronici con l'orbitale vuoto dell'atomo di boro.

Fra i più comuni donatori ricordiamo gli ioni alogenuri X^-, l'NH_3, l'H_2O e quelle molecole o ioni che possiedono coppie elettroniche non condivise. Gli accettori più comuni sono invece gli ioni dei metalli.

Un importante accettore è l'atomo di ossigeno che, pur non possedendo orbitali liberi di adatta energia, può ricavare un orbitale vuoto riarrangiando opportunamente i suoi elettroni esterni. L'ossigeno, nel suo stato fondamentale, ha la struttura elettronica esterna $2s^2 2p^4$:



Questa configurazione spiega la bicovalenza dell'ossigeno, che possedendo due elettroni spaiati, può formare due normali legami covalenti come nel caso della molecola dell'acqua, H_2O.

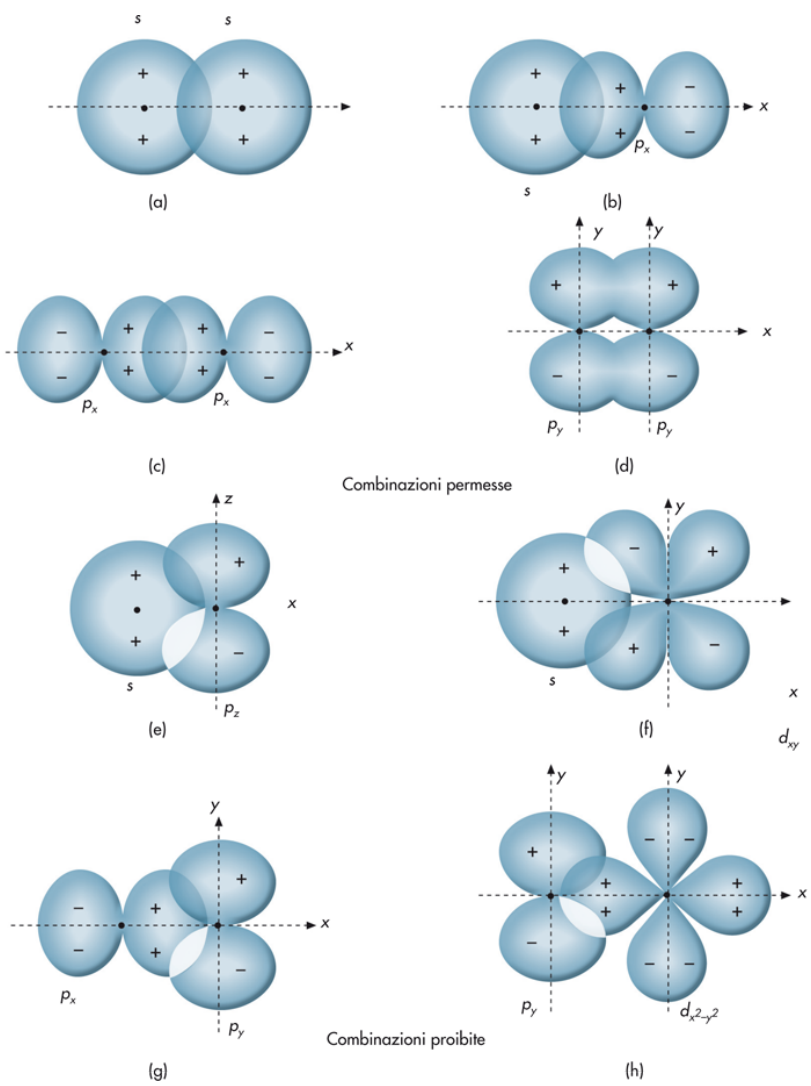
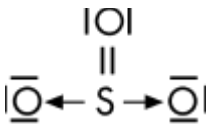


FIGURA 5.6 Esempi di sovrapposizione di orbitali. Le zone non ombreggiate corrispondono a un integrale di sovrapposizione zero.

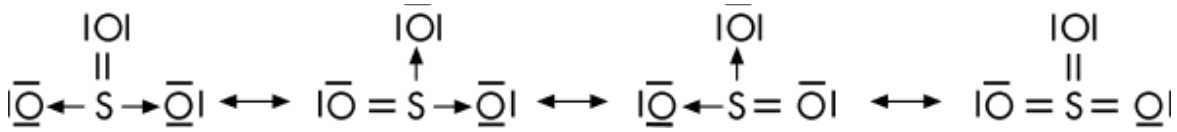
In base al principio di Hund, lo stato fondamentale ha un contenuto energetico più basso rispetto allo stato nel quale i due elettroni dispari risultano appaiati in uno stesso orbitale:

In questo caso l'ossigeno può formare un legame dativo avendo a disposizione un orbitale vuoto che può accettare una coppia di elettroni da parte di un atomo donatore. Ovviamente la formazione del legame potrà avvenire soltanto se l'energia di

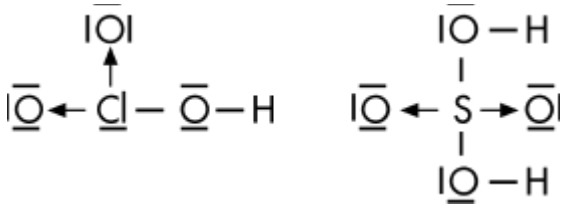
legame risulterà superiore alla differenza di energia fra i due stati, che è pari a 188 kJ • mol^{-1}.
La formazione di legami dativi con atomi di ossigeno permette di descrivere la formula di struttura del triossido di zolfo, SO_3:



In questa struttura sarebbero presenti un legame doppio con uno dei tre atomi di ossigeno e due legami dativi con gli altri due atomi. In realtà la molecola può essere rappresentata tramite più formule di risonanza:

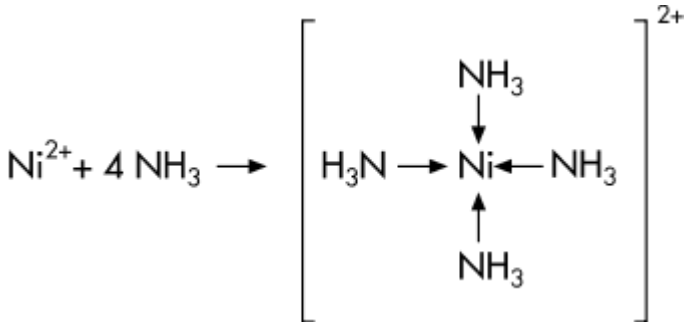


La presenza di legami dativi può essere utilizzata per giustificare la struttura di acidi ossigenati come l'acido clorico ($HClO_3$) o l'acido solforico (H_2SO_4):



Esiste una classe di composti che sono chiamati **composti di coordinazione**, o composti complessi, o più semplicemente **complessi** (Paragrafo 19.12), nei quali sono presenti legami di coordinazione tra ioni dei metalli di transizione e specie che possiedono coppie elettroniche non condivise come NH_3, H_2O o gli ioni CN^-. Un esempio è il composto tetraamminonichel(II),

$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, che si forma per reazione tra lo ione Ni^{2+} e l'ammoniaca:



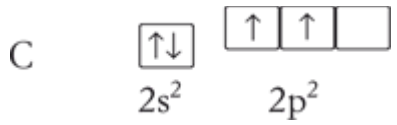
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

5.2 Orbitali ibridi

5.2.1 Ibridizzazione sp^3

La formazione di un legame covalente tra due atomi richiede la sovrapposizione di orbitali atomici singoli contenenti elettroni spaiati. In base alla configurazione elettronica è possibile prevedere il numero di legami che possono essere formati da un determinato elemento, sebbene esistano moltissime molecole nelle quali il numero di legami formati dall'atomo centrale risulta superiore al numero di elettroni spaiati posseduti.

Il carbonio, nel suo **stato fondamentale**, ha la struttura elettronica esterna $2s^2 2p^2$:



In base a questa configurazione dovrebbero esistere composti del tipo CX_2, nei quali il carbonio formerebbe due legami covalenti. In realtà, tranne pochissime eccezioni, il carbonio forma composti nei quali si comporta sempre da tetracovalente.

Per capire come il carbonio sia in grado di formare quattro legami, possiamo immaginare che, data la piccola differenza di energia tra gli orbitali 2s e 2p, un elettrone dell'orbitale 2s venga "promosso" nell'orbitale 2p:

Il passaggio dallo stato fondamentale allo stato elettronico eccitato permette di ottenere 4 elettroni spaiati che giustificano la caratteristica tetracovalenza del carbonio. L'energia necessaria per eccitare l'atomo di carbonio dallo stato $2s^2 2p^2$ allo stato $2s^1 2p^3$ è chiamata **energia di promozione** ed è pari a 404 kJ • mol^{-1}.
Consideriamo la formazione di un composto come il CH_4. Nell'atomo di carbonio allo stato eccitato sono presenti 4 elettroni spaiati che occupano rispettivamente 3 orbitali di tipo p ed uno di tipo s. I 4 elettroni possono combinarsi con gli elettroni spaiati di 4 diversi atomi di idrogeno dando luogo a quattro legami C – H, dei quali tre si realizzerebbero per sovrapposizione degli orbitali 2p del C* con 3 orbitali 1s di tre atomi di idrogeno e il quarto proverrebbe dalla sovrapposizione dell'orbitale 2s con l'orbitale 1s di un quarto atomo di idrogeno. Non essendo tutti e quattro gli orbitali del C* uguali tra di loro, ci si dovrebbe aspettare un legame di natura differente dagli altri tre e precisamente, i legami realizzati con gli orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ starebbero a 90° tra di loro mentre il legame realizzato con l'orbitale 2s tenderebbe ad essere equidistante e lontano dagli altri tre legami, con i quali dovrebbe formare un angolo di 125° 13'.
In realtà, come proposto da J. H. van't Hoff già nel 1874, i quattro legami C – H sono perfettamente equivalenti e sono disposti in maniera simmetrica attorno all'atomo di carbonio centrale. In particolare, come mostrato nella Figura 5.7, i quattro legami sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare, formando tra di loro angoli di 109° 28'.

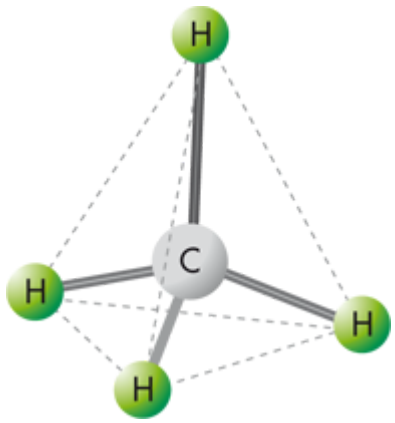
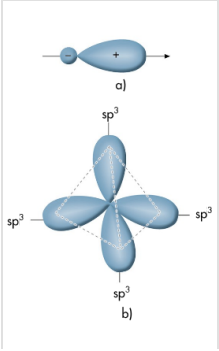


FIGURA 5.7 Struttura tetraedrica del CH_4.

È evidente che per giustificare la geometria del CH_4 bisogna abbandonare la distinzione tra orbitali s ed orbitali p ed ammettere che il carbonio debba essere portato ad uno stato energetico nel quale i quattro orbitali siano perfettamente equivalenti. Questo è il processo di **ibridizzazione** che consiste nella combinazione lineare delle funzioni d'onda relative ai 4 orbitali atomici per ottenere le funzioni d'onda di 4 **orbitali ibridi** aventi tutti la stessa forma e la stessa energia. Dal momento che gli orbitali atomici sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ogni combinazione lineare delle singole soluzioni è una soluzione valida dell'equazione stessa.

Il processo di eccitazione dell'atomo di carbonio fino allo stato ibridizzato richiede una certa energia detta **energia di ibridizzazione.** I nuovi orbitali vengono chiamati **orbitali sp3** perché sono derivati da 1 orbitale s e 3 orbitali p (ciascun orbitaleha per 3/4 carattere p e per 1/4



carattere s). Come mostrato nella Figura 5.8 (a), la superficie di ogni orbitale ibrido è caratterizzata da un grande lobo e un piccolo lobo, concentrati nella direzione secondo la quale può essere realizzato un legame con un altro atomo. I 4 orbitali sp^3 sono orientati nello spazio in modo tale che i loro assi formano angoli di 109° 28' per cui sono chiamati anche **ibridi tetraedrici**.

FIGURA 5.8 Orbitali ibridi sp_3. a) Forma di un orbitale sp_3, b) orbitali ibridi sp_3.

Nella Figura 5.9 è riportato un diagramma di livelli energetici che mostra la formazione della molecola di metano.

L'energia necessaria per portare il carbonio dallo stato fondamentale $2s^2 2p^2$ allo stato ibridizzato sp^3 è compensata dalla formazione di 4 legami piuttosto che 2 e dalla maggiore sovrapposizione tra gli orbitali ibridi del carbonio e quelli dell'idrogeno che permette di ottenere legami più forti dei semplici legami s–p.

Nella Figura 5.10 è mostrata la struttura della molecola del metano con il nucleo dell'atomo di carbonio che occupa il centro del tetraedro e gli orbitali sp^3 che formano 4 legami di tipo σ con gli orbitali 1s dei 4 atomi di idrogeno.

Un altro esempio di ibridazione sp^3 è la molecola dell'ammoniaca, NH_3. In questo caso un orbitale ibrido sp^3 dell'azoto sarà occupato da un doppietto di elettroni "lone pair", cioè non condivisi. Gli angoli di legame in questa molecola sono di 107° 3', valore inferiore a quello degli angoli riscontrati in un tetraedro regolare (dove hanno un valore di circa 109°). Questa diminuzione dell'angolo di legame è dovuta alla repulsione tra il doppietto solitario (lone pair) e i doppietti di legame (vedi Figura 5.11).

Anche la geometria della molecole dell'acqua, H_2O, può essere spiegata con l'ibridazione sp^3 dell'atomo di ossigeno. In questa molecola due orbitali sp^3 sono occupati ciascuno da un doppietto di elettroni "lone pair". La presenza di due doppietti "lone pair" causa una repulsione maggiore rispetto alla molecola dell'ammoniaca e l'angolo di legame risulta ancora più piccolo, 104° 30' (vedi Figura 5.12).

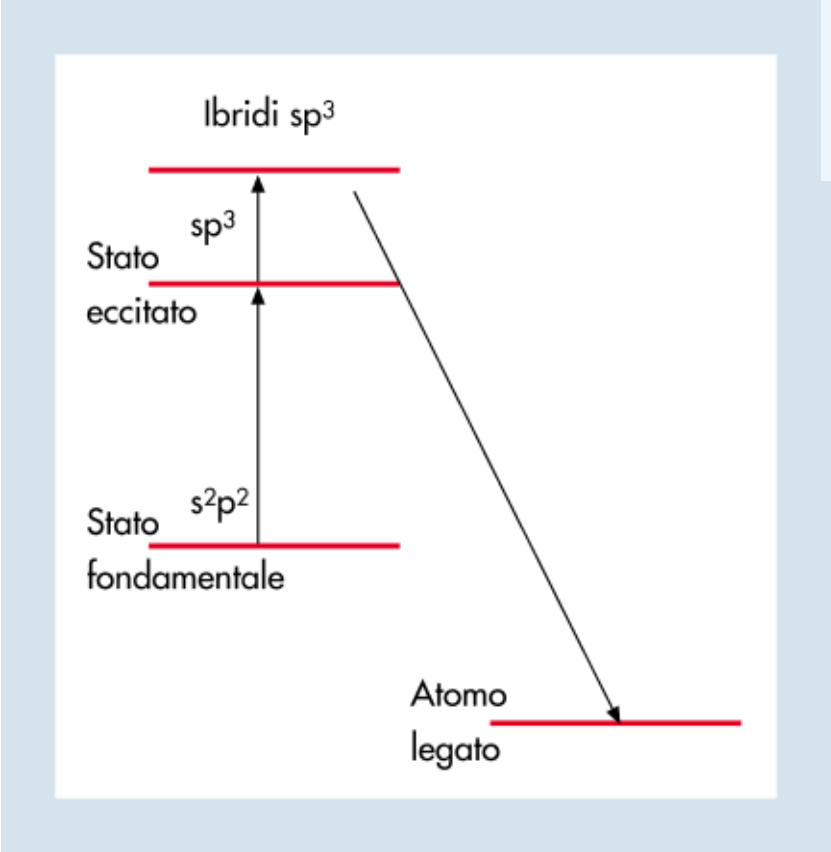
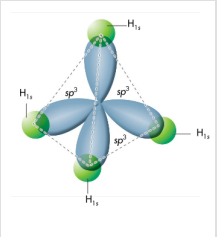


FIGURA 5.9 Formazione della molecola del metano.

5.2.2 Ibridizzazione sp^2



In una molecola planare triangolare come BCl_3, l'atomo centrale di boro è legato agli atomi di cloro con tre legami equivalenti che sono a 120°

tra di loro. Poiché il boro ha la configurazione elettronica $2s^2 2p^1$, per giustificare la geometria del BCl_3 dobbiamo ricorrere all'impiego di orbitali ibridi.

FIGURA 5.10 Struttura della molecola del metano.

Come nel caso del CH_4, la promozione di un elettrone dall'orbitale 2s ad un orbitale di tipo 2p, permette di ottenere 3 elettroni spaiati che giustificano la tricovalenza del boro. Per combinazione lineare di un orbitale di tipo s e di due orbitali di tipo p si ottengono tre **orbitali ibridi sp^2**, detti anche **ibridi trigonali**.

Come mostrato nella Figura 5.13a, gli assi di simmetria degli orbitali sp^2 sono complanari e sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero, per cui formano angoli di 120°.

I legami nella molecola del BCl_3 sono ottenuti per sovrapposizione degli orbitali ibridi sp^2 con gli orbitali 3p dei 3 atomi di cloro (Figura 5.13b).

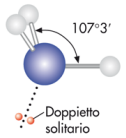


FIGURA 5.11 Geometria della molecola NH3. Per effetto del doppietto solitario sull'atomo di azoto, l'angolo di legame si restringe.

5.2.3 Ibridizzazione sp

Il Be forma composti in cui esplica due legami, come ad esempio il $BeCl_2$ che ha una struttura geometrica lineare nella quale i legami Be – Cl sono a 180° l'uno dall'altro. Poiché la configurazione elettronica esterna del Be è $2s^2$, la formazione di due legami covalenti richiede la promozione di uno dei due elettroni in un orbitale 2p. La combinazione lineare di un orbitale s e di un orbitale p permette di ottenere due **orbitali ibridi sp** o **ibridi digonali**.

Come mostrato nella Figura 5.14 i due orbitali sp sono equivalenti e orientati in direzioni diametralmente opposte. La formazione

della molecola di $BeCl_2$ è il risultato della sovrapposizione degli orbitali ibridi sp del berillio con gli orbitali 3p degli atomi di cloro.

5.2.4 Altri tipi di orbitali ibridi

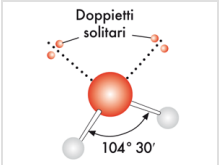


FIGURA 5.12 La molecola dell'acqua e la geometria risultante dalla presenza dei due doppietti solitari.

L'ibridizzazione non è limitata agli orbitali s e p, ma può interessare tutti i tipi di orbitali atomici. Affinché possa avvenire l'ibridizzazione, è necessario che gli orbitali da combinare abbiano energie poco diverse tra di loro: ciò significa che l'impiego degli orbitali d è possibile solo a partire dagli elementi del terzo periodo.

In genere i non metalli come P, S e gli alogeni impiegano orbitali ibridi ottenuti dalla combinazione di orbitali atomici con lo stesso numero quantico principale (ns, np e nd). Invece nei metalli di transizione gli orbitali ibridi vengono formati impiegando orbitali (n – 1)d che posseggono energie poco diverse da quelle degli orbitali ns e np.

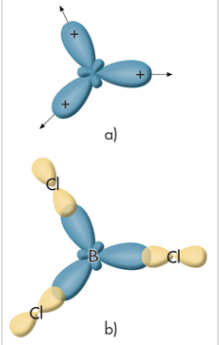


FIGURA 5.13 a) Orbitali ibridi sp^2, b) struttura della molecola del BCl_3.

Il numero di orbitali ibridi risultanti è uguale alla somma del numero di orbitali atomici che vengono combinati. Nella Figura 5.15 sono riportate le geometrie dei principali tipi di orbitali ibridi: il simbolismo dei vari orbitali indica il tipo e il numero degli orbitali atomici adoperati.

Ibridi sp^3d

I 5 orbitali ibridi sp^3d sono diretti verso i vertici di una bipiramide trigonale. 3 orbitali sono equivalenti e giacciono nello stesso piano a 120° tra di loro, gli altri 2 orbitali sono diretti lungo l'asse

perpendicolare al piano. Gli orbitali polari non sono isoenergetici con quelli equatoriali per cui in una molecola XY_5 tre legami X–Y sono più corti degli altri due.

La struttura bipiramidale trigonale è tipica dei pentaalogenuri degli elementi del gruppo VB, come PCl_5 e AsF_5. In questi composti i 5 orbitali atomici che vengono ibridizzati sono quelli occupati da un elettrone spaiato in seguito all'espansione dell'ottetto dell'atomo centrale (vedi Paragrafo 4.10). Il fatto che i 5 orbitali non siano isoenergetici spiega la formazione di una molecola di Cl_2 da PCl_5 per rottura dei due legami assiali.

Ibridi sp^3d^2 e d^2sp^3

I 6 orbitali ibridi sp^3d^2 sono diretti verso i vertici di un ottaedro regolare e formano tra loro angoli di 90°. Lo zolfo impiega orbitali sp^3d^2 nel composto SF_6, nel quale utilizza 6 orbitali resi disponibili dalla promozione di un elettrone 3s e di un elettrone 3p in due orbitali 3d.

La struttura ottaedrica è particolarmente importante nei complessi dei metalli di transizione e in questo caso gli orbitali sono del tipo d^2sp^3 per sottolineare il fatto che il livello (e quindi il numero quantico principale) a cui appartengono gli orbitali d coinvolti nell'ibridizzazione è più basso rispetto a quello cui appartengono gli orbitali s e p.

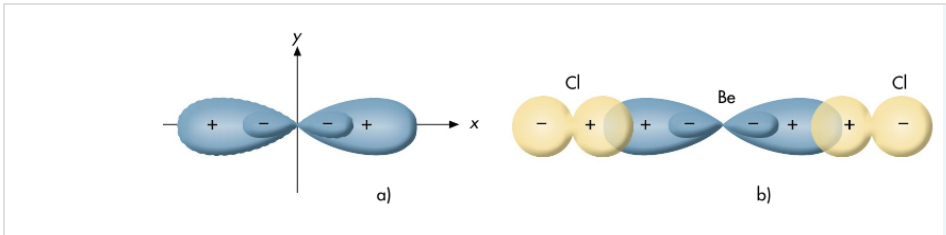


FIGURA 5.14 a) I due ibridi digonali, b) struttura della

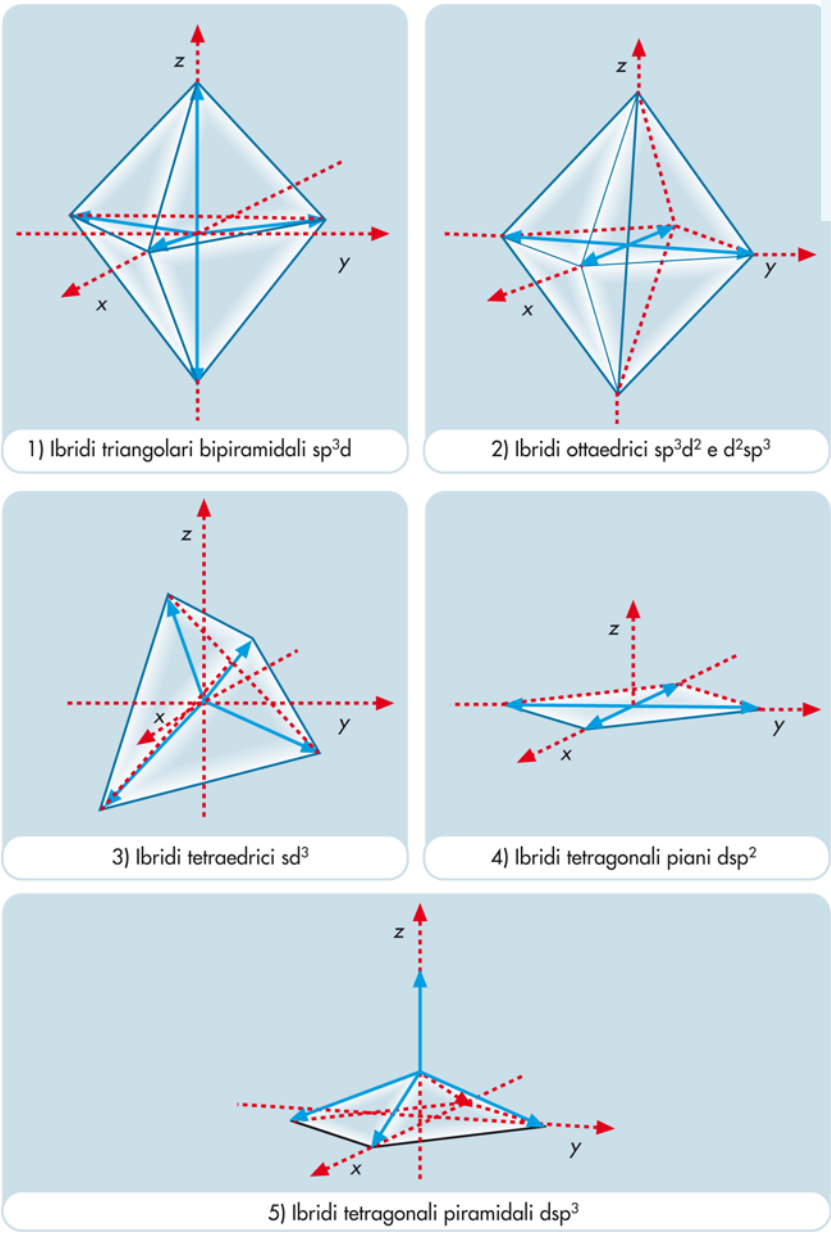


FIGURA 5.15 Differenti tipi di orbitali ibridi.

Ibridi sd^3

I 4 orbitali sd^3 sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare come gli ibridi sp^3.

Ibridi dsp^2

I 4 orbitali dsp^2 giacciono nel piano xy e sono diretti verso i vertici di un quadrato, formando quindi angoli di 90° tra di loro.

Ibridi dsp^3

I 5 orbitali ibridi dsp^3 sono diretti verso i vertici di una piramide tetragonale. I 4 orbitali equatoriali sono equivalenti e diretti verso i vertici di un quadrato. Il quinto orbitale è diretto verso il vertice della piramide e non è isoenergetico con gli altri quattro.

5.2.5 Molecole con legami multipli

Una delle caratteristiche degli orbitali ibridi è la concentrazione della loro densità elettronica lungo definite direzioni dello spazio. La forma particolare di questi orbitali permette una grande sovrapposizione con gli orbitali degli atomi con cui si legano, per cui si ottengono legami più forti di quelli che si avrebbero con gli orbitali atomici puri. Se attribuiamo valore 1 alla forza relativa di un legame con un orbitale di tipo s, le forze di legame dovute ad orbitali ibridi sp, sp^3 e d^2sp^3 sono rispettivamente 1,93, 2 e 2,92.
Nella formazione di un legame σ un atomo impiega quasi sempre orbitali ibridi, mentre nella formazione dei legami π vengono utilizzati esclusivamente orbitali atomici di tipo p o d.
Se consideriamo i composti tra carbonio e idrogeno, possiamo fare una distinzione tra molecole caratterizzate da legami singoli carbonio – carbonio e molecole che contengono invece legami multipli tra gli atomi di carbonio. Nel primo caso il carbonio utilizza soltanto orbitali tetraedrici sp^3 mentre, in presenza di legami multipli, il carbonio utilizza anche orbitali trigonali sp^2 o orbitali digonali sp.
Nella Figura 5.16 è mostrata la struttura dell'etano, C_2H_6, nella quale sono presenti soltanto legami σ.

In questa molecola i due atomi di carbonio utilizzano i quattro orbitali sp^3 per formare i 3 legami C – H e il legame C – C.

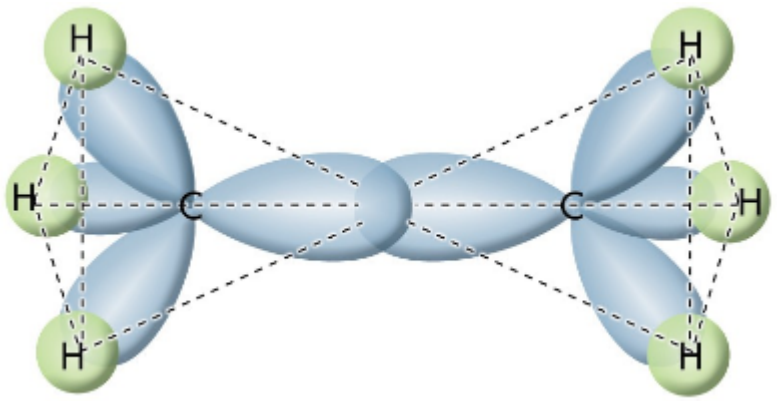


FIGURA 5.16 Struttura della molecola di etano.

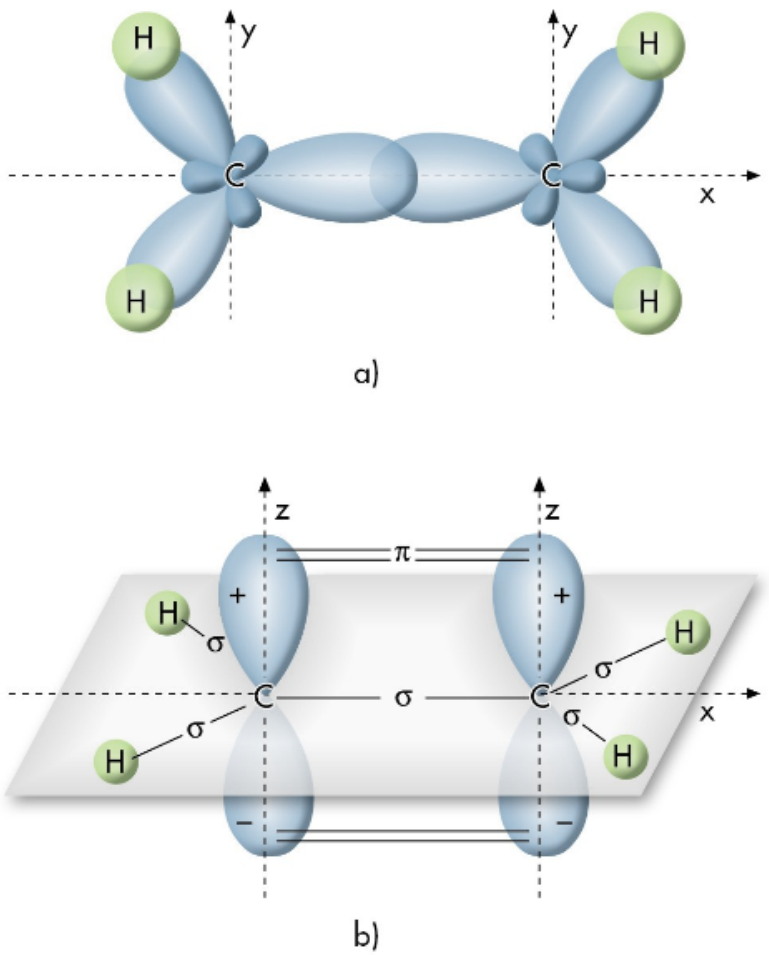


FIGURA 5.17 Struttura della molecola di etene: a) formazione dei legami σ, b) formazione del legame π.

Quando nella molecola è presente un doppio legame, ogni atomo di carbonio impiega solo due dei tre orbitali p per formare tre orbitali ibridi sp^2 che danno luogo a tre legami di tipo σ. Se utilizziamo arbitrariamente gli orbitali p_x e p_y, le direzioni degli orbitali ibridi giaceranno nel piano xy, formando tra loro angoli di 120°. Gli orbitali p_z, rimasti inalterati con gli assi perpendicolari a questo piano, si sovrapporranno lateralmente dando luogo ad un legame di tipo π tra i due atomi di carbonio. Nella Figura 5.17 è riportata la struttura dell'etene, C_2H_4.

Ogni atomo di carbonio impiega i tre orbitali sp^2 per formare 3 legami di tipo σ, rispettivamente con due atomi di idrogeno e con l'altro atomo di carbonio.
Nei composti che presentano un legame triplo, come l'etino, C_2H_2, ciascun atomo di carbonio utilizza un orbitale s ed un orbitale p_x per formare 2 orbitali ibridi digonali sp. Dei due orbitali sp uno è utilizzato per formare il legame C – H, l'altro per formare il legame C – C.
Come mostrato nella Figura 5.18 i centri dei 4 atomi uniti con legami σ giacciono su una stessa retta, mentre i due orbitali p_y e p_z non utilizzati si sovrappongono lateralmente dando origine a due legami π.
Nella molecola di biossido di carbonio, CO_2, l'atomo di carbonio è legato con un legame σ e un legame π a due atomi di ossigeno. In questo composto il carbonio utilizza 2 orbitali ibridi sp per formare i 2 legami σ, mentre i legami π derivano dalla sovrapposizione degli orbitali p_y e p_z con i corrispondenti orbitali p_y e p_z degli atomi di ossigeno (Figura 5.19).
Non tutti gli orbitali ibridi debbono essere necessariamente impiegati per formare dei legami, ma alcuni di essi possono essere occupati da coppie di elettroni non condivisi. Per esempio, la struttura della molecola N_2 può essere giustificata assumendo che gli atomi di azoto impieghino due orbitali sp e due orbitali p non modificati.

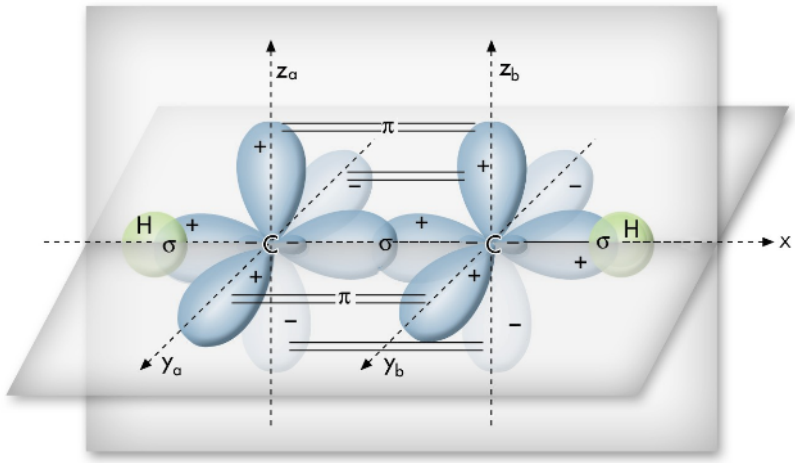


FIGURA 5.18 Struttura della molecola di etino.

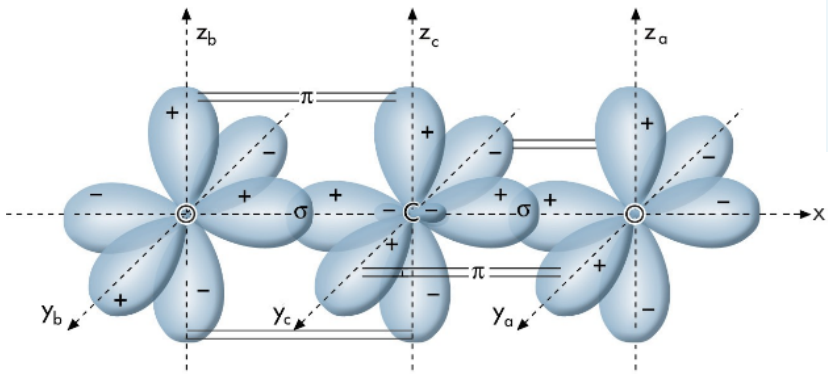
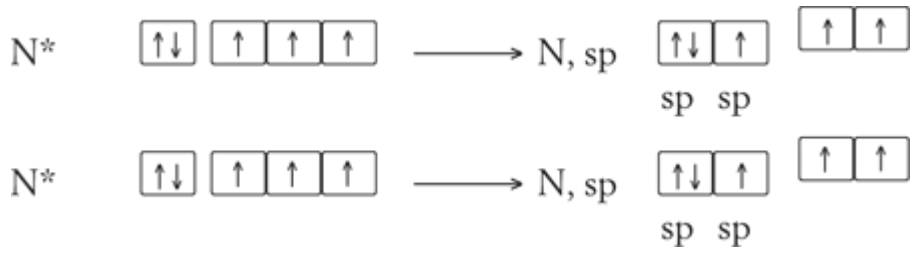


FIGURA 5.19 Struttura del biossido di carbonio.

Gli orbitali ibridi sono usati per formare il legame σ tra gli atomi di azoto e per sistemare le coppie solitarie, mentre gli orbitali p sono usati per formare due legami π:

$$|N \equiv N|$$

Si può schematizzare l'ibridizzazione di ciascuno degli atomi di azoto:



Analogamente, se consideriamo la molecola di CO, l'impiego di orbitali ibridi permette di spiegare la presenza di un triplo legame tra carbonio e ossigeno, condizione necessaria affinché entrambi gli atomi rispettino la regola dell'ottetto:

$$|N \equiv N|$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

5.3 Teoria VSEPR

Secondo la teoria del legame di valenza, la geometria di una r
dipende dall'orientazione degli orbitali che si sovrappongono per f
legami. Nella molecola H_2O i due legami O – H derivar
sovrapposizione di due orbitali dell'ossigeno con gli orbitali 1s dei
di idrogeno. Se l'ossigeno impiegasse due orbitali atomici 2p, p
orbitali di tipo p sono perpendicolari tra di loro, la molecola d
presentare un angolo di legame di 90°; se invece l'ossigeno ut
orbitali ibridi sp^3, l'angolo di legame dovrebbe essere di 109° 28
sperimentali mostrano che i due legami O – H formano un angolo
30', che non corrisponde né all'orientazione degli orbitali atom
quella degli orbitali ibridi.

La disposizione spaziale dei vari legami può essere prevista in b
teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) o **teor**
repulsione tra le coppie di elettroni dello strato di valenza
a questa teoria le coppie elettroniche attorno ad un atomo ce
dispongono sempre nello stesso modo, indipendentemente dal f
siano costituite da elettroni di legame o da elettroni solitari. La str
una molecola è determinata dall'esigenza di rendere minime le re
elettrostatiche tra le nuvole di carica delle coppie elettroniche co
non condivise. Ciò implica che le coppie di elettroni tendano a
quanto più lontano possibile l'una dall'altra dando luogo a ge
caratteristiche che dipendono soltanto dal numero di coppie elet
presenti (vedi Tabella 5.1)

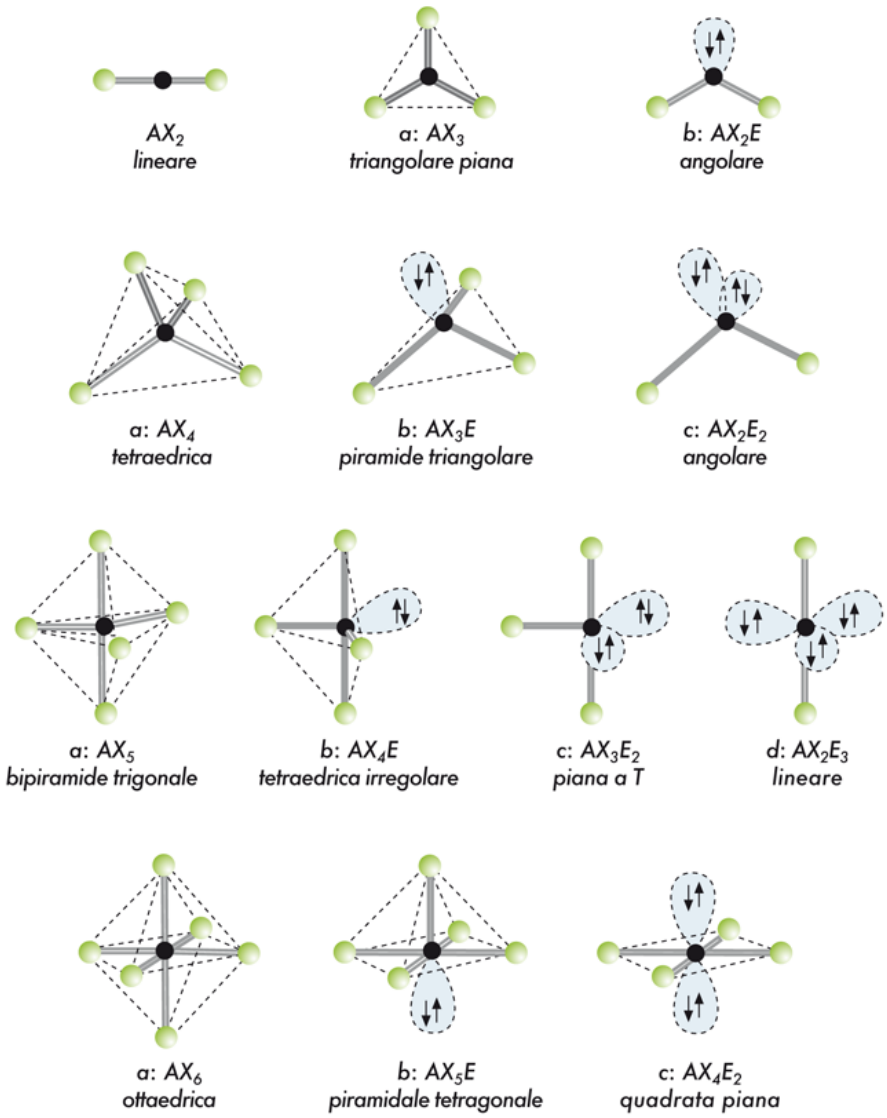
Una molecola può dar luogo a strutture diverse a seconda del
relativo di coppie di legame e coppie solitarie presenti. Nella Fig
sono riportate le possibili geometrie che può assumere una mole

tipo AX_mE_n, dove m rappresenta il numero di atomi o gruppi funz
legati all'atomo centrale A ed n è il numero di coppie solitarie (lon
che vengono indicate con E.
Nel $BeCl_2$ l'atomo di berillio è legato a due atomi di cloro e non
coppie solitarie: le due coppie elettroniche tenderanno a dis
maniera opposta rispetto all'atomo centrale per cui la molecola di
lineare.

TABELLA 5.1 **Geometrie molecolari previste**

Numero di coppie elettroniche	Struttura
2	lineare
3	planare trigonale
4	tetraedrica
5	bipiramide trigonale
6	ottaedrica
7	bipiramide pentagonale

Analogamente nel BF_3 troviamo una struttura triangolare piana p
repulsioni elettroniche agiscono in modo da separare quanto più
le tre coppie di elettroni di legame.



FIGU
Geo
mole
AX_m

Se consideriamo la molecola $SnCl_2$, lo stagno possiede una coppia
e due coppie di legame che si dispongono secondo una ge
triangolare. Poiché la struttura molecolare dipende soltanto dalle p
occupate dagli atomi, la molecola avrà una struttura angolare a forr
Se l'atomo centrale possiede quattro coppie di elettroni, queste
assumeranno una struttura tetraedrica. Qualora le coppie sono
legame (AX_4) la geometria sarà tetraedrica come nel CH_4; se sono

tre coppie di legame e una coppia solitaria (AX_3E), la molecola pr
la struttura di una piramide trigonale come l'NH_3; se sono pres
coppie di legame e due coppie solitarie (AX_2E_2), la molecola sarà
come l'H_2O.

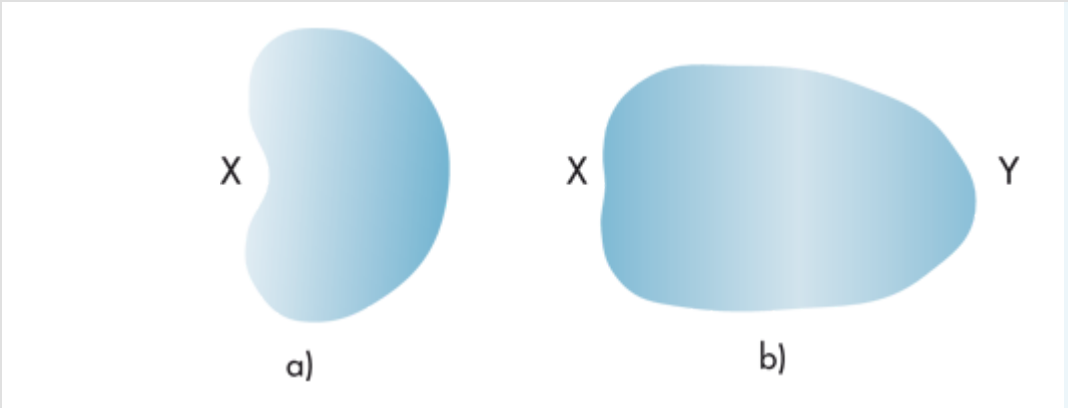


FIGURA
a) In un
coppia
solitaria
elettron
sono vi
ad un s
nucleo
in una
di legar
elettron

Gli angoli di legame coincidono con quelli dei poliedri regolari
nella Tabella 5.1 soltanto nel caso delle molecole del tipo AX_n, ne
tutte le coppie di elettroni dell'atomo centrale A sono impegnate i
con n atomi X identici. Le strutture risultano invece più o meno di
sono presenti coppie solitarie o se gli atomi X non sono tutti ugu
loro.
L'entità delle repulsioni tra le coppie di elettroni dipende dalla lor
Poiché una coppia solitaria è sotto l'influenza di un solo atom
nuvola elettronica sarà concentrata in una zona vicino a que
(Figura 5.21a); invece in una coppia di legame gli elettroni si trova
ad entrambi gli atomi e sono perciò confinati nella regione tra i du
(Figura 5.21b).
Le coppie solitarie occupano più spazio delle coppie di legame
respingono le altre coppie elettroniche con maggiore effic
repulsione tra due coppie di elettroni cresce quindi nell'ordine: c

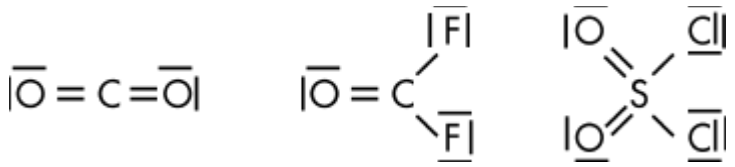
legame con coppie di legame, coppie solitarie con coppie di legame solitarie con coppie solitarie.
La presenza di un lone pair sull'atomo di azoto permette di giust valore sperimentale dell'angolo di legame dell'NH_3, che risulta e circa 107°. L'effetto repulsivo della coppia solitaria porta diminuzione degli angoli fra i legami N – H che risultano legg inferiori a quelli di un tetraedro. La stessa spiegazione è valid molecola dell'H_2O, nella quale la repulsione tra i due lone pairs sull'ossigeno fa sì che l'angolo di legame diminuisca sino a 104° 30
Se consideriamo gli idruri del gruppo VI B, troviamo che gli a legame decrescono dal valore dell'H_2O (104° 30') a quello dell'H_2S dell'H_2Se (90°). Analogo andamento si trova per gli idruri del gru NH_3 (107°), PH_3 (94°), AsH_3 (91° 30'), SbH_3 (91°). Ciò è all'aumento delle dimensioni dell'atomo centrale e alla sua elettronegatività, fattori che comportano una maggiore distan coppie di legame dal nucleo e quindi una diminuzione della loro re reciproca.
Nel CH_4 viene rispettata la struttura tetraedrica con angoli di poiché i 4 legami C – H sono identici; invece nel cloruro di metile gli angoli di legame H – C – H (110° 30') risultano maggiori degli a – C – H (108° 30'). Questa differenza di comportamento è caus maggiore elettronegatività dell'atomo di cloro che, spostando for verso di sé la coppia di elettroni del legame C – Cl, riduce la re elettrostatica tra le coppie di elettroni dei legami C – H e del legam per cui la struttura risultante è quella di un tetraedro distorto.

ESEMPIO 5.1

Prevedere la geometria della molecola SF_4.

L'atomo di zolfo possiede sei elettroni di valenza, di cui quattro sono impegnati nei leg
i 4 atomi di fluoro e due costituiscono una coppia solitaria. Lo zolfo è quindi circon
cinque coppie elettroniche e la molecola SF_4 è del tipo AX_4E. Per rendere minime le re
elettrostatiche, le cinque coppie si dispongono secondo una bipiramide trigonale, con l
solitaria che occuperà una posizione equatoriale. Questa disposizione risulta quella
dal punto di vista energetico poiché le interazioni tra 2 coppie poste a 120° r
notevolmente minori di quelle tra 2 coppie a 90°. In questo modo il lone pair in p
equatoriale interagirebbe praticamente soltanto con 2 coppie di legame a 90° piuttosto
3 (Figura 5.22).

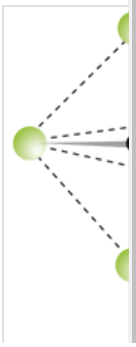
Se in una molecola sono presenti doppi o tripli legami, questi
essere considerati come se fossero costituiti da un'unica c
elettroni. Così per molecole del tipo AX_2, AX_3 o AX_4 le strutture
rispettivamente lineari, triangolari o tetraedriche:



In queste molecole l'angolo tra i legami semplici è più piccolo di q
coinvolgono i legami multipli. Per esempio, nella molecola F_2CO
di legame F – C – F è di 108°, mentre gli angoli F – C – O sono di
è una conseguenza del fatto che le nuvole elettroniche delle
impegnate nei legami multipli occupano un volume maggiore
delle coppie che formano i legami semplici.

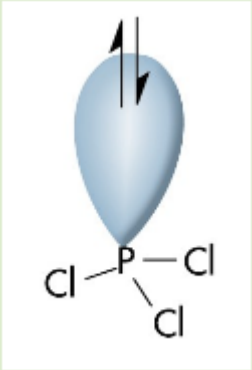
INSERTO 5.2 Un metodo pratico per applicare la teoria VSEPR

Come già accennato quando in una molecola sono presenti doppi o tripli legami, essi, ai fini della determinazione della sua geometria, devono essere considerati come se impegnassero soltanto una



coppia di elettroni, cioè come se fossero dei legami semplici. In effetti l'enunciato della teoria VSEPR nella sua forma più rigorosa dice che: ***in una molecola o in uno ione le coppie elettroniche di valenza σ si dispongono in modo da minimizzare la repulsione elettrostatica.*** *Quindi per determinare la geometria molecolare bisogna considerare oltre alle coppie elettroniche solitarie solo quelle presenti nei legami semplici.*
Nel paragrafo 5.3 abbiamo già visto come stabilire la forma della molecola conoscendo a priori il numero di elettroni coinvolti in legami di tipo **σ** *che, nel seguito, verranno chiamati elettroni σ.*
Adesso vedremo come si procede alla determinazione del numero di queste coppie elettroniche. Innanzitutto bisogna considerare l'atomo centrale della molecola o dello ione in esame.
Poi si contano tutti gli elettroni σ intorno all'atomo centrale e si sommano questi elettroni con quelli derivanti dai legami con gli atomi che circondano l'atomo centrale.
Vediamo ad esempio il caso del PCl_3*. In questo composto l'atomo centrale è chiaramente il fosforo ed esso possiede 5 elettroni nel livello più esterno. I tre atomi di cloro che stanno intorno a quello di fosforo contribuiscono con un elettrone ciascuno alla formazione di tre legami singoli. Di conseguenza avremo:* $5e^-$ *(per il P) + 3 • 1*e^- *(1 elettrone messo a disposizione da ogni Cl) = 8* e^-*. A 8 elettroni corrispondono* ***4 coppie σ****.*
Poiché in questo sistema a 4 coppie abbiamo solamente 3 atomi che si legano al P, esso è di tipo AX_3E *ovvero esiste una coppia di elettroni non impegnata nella formazione di legami. Ora in base alla teoria VSEPR i 4 doppietti elettronici devono assumere una disposizione tetraedrica.*
La geometria della molecola è quella di una ***piramide a base triangolare*** *(vedi Figura 5.20):*

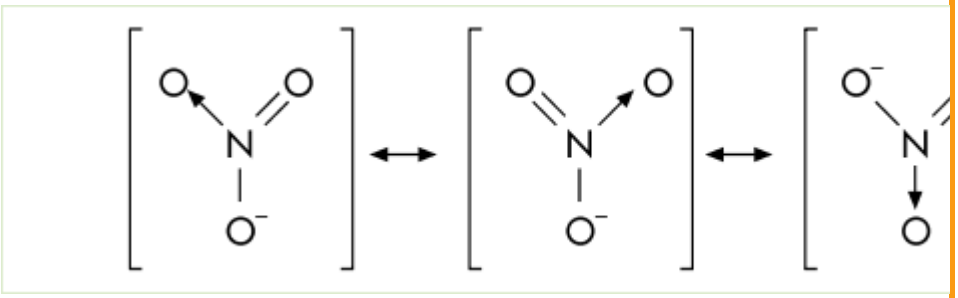
FIGURA 5.2
Struttura d
molecola S



È importante notare che il conto degli elettroni ai fini della VSEPR, così come è stato fatto nell'esempio precedente, è puramente formale e serve unicamente a determinare il cosiddetto numero di coppie di valenza indipendenti. Questo fatto viene chiarito meglio considerando il caso di molecole o ioni che contengono atomi che possono formare legami multipli.
Ad esempio vediamo di stabilire la geometria spaziale dello ione NO_3^-.
L'atomo centrale in questo caso è quello di azoto ed esso possiede 5 elettroni nel livello più esterno.
Ai fini della VSEPR si considera l'ossigeno come un atomo che può formare un legame doppio. Bisogna considerare che il suo secondo legame è ***formalmente*** *di tipo π, ed è noto che un legame π non può esistere in una direzione indipendente ma esso è sempre coassiale con un legame σ. Di conseguenza per determinare le coppie di valenza indipendenti è necessario sottrarre al numero totale di elettroni, quelli coinvolti in legami di tipo π (il contributo π è di 2 elettroni per ogni legame). Per il calcolo degli elettroni attribuibili agli atomi di ossigeno bisogna quindi considerare per ogni atomo un contributo di 2e–, ma allo stesso tempo sottrarne uno di 2e–. In totale, quindi, l'ossigeno non contribuisce al numero totale di elettroni da considerare per il calcolo delle coppie di valenza. Inoltre, in questo caso, essendo* NO_3^- *uno ione, bisogna aggiungere un ulteriore elettrone (dovuto alla carica –1) al conto totale. Riassumendo si ha:*

$$5e^- (N) + 3 \bullet 2e^- (O) + 1e^- (carica) - 3 \bullet 2e^- (possibile\ contributo$$

A 6 elettroni corrispondono 3 coppie che saranno tutte impegnate in legami. Di conseguenza NO_3^- ha una struttura di tipo AX_3 (geometria trigonale planare) in accordo con i dati sperimentali. L'azoto appartiene al II periodo, quindi non può utilizzare orbitali di tipo d, allora è possibile considerare uno dei legami di tipo dativo:



Vediamo adesso l'esempio della molecola HCN. In questo caso l'atomo centrale è il carbonio ed esso possiede 4 elettroni nel livello più esterno. L'atomo di idrogeno contribuirà con un solo elettrone mentre l'atomo di azoto, potendo formare un triplo legame con il carbonio, contribuisce con tre elettroni. In questo caso per stabilire il numero di coppie di valenza, al conteggio totale del numero di elettroni bisognerà toglierne 4, quelli cioè impegnati nei due legami di tipo π (si ricorda che un triplo legame è costituito da un legame di tipo σ e due legami di tipo π). Quindi si ha:

$$4e^- (C) + 1e^- (H) + 3e^- (N) - 2 \bullet 2e^- \text{ (contributo legami di ti}$$

A 4 elettroni corrispondono 2 coppie che saranno tutte impegnate in legami. Di conseguenza la molecola è del tipo AX_2 (geometria lineare) in accordo con i dati sperimentali:

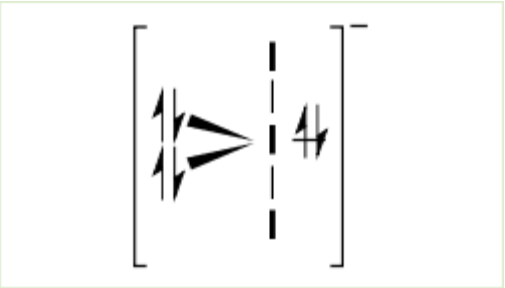
$$H{-}C{\equiv}N$$

Vediamo ancora un altro esempio, quello dello ione I_3^-. Chiaramente uno dei tre atomi di iodio sarà quello centrale e gli altri due saranno legati ad esso. L'atomo di iodio centrale contribuisce con i suoi sette elettroni più esterni mentre gli altri due, potendo formare solo legami semplici contribuiranno ciascuno con un elettrone. Di conseguenza si avrà:

$$7e^- \text{ (I centrale)} + 2 \bullet 1e^- \text{ (I)} + 1e^- \text{ (carica)} = 10\ e^-$$

A 10 elettroni corrispondono 5 coppie delle quali solo due sono impegnate in legami. La geometria dello ione sarà quindi del tipo AX_2E_3. La distribuzione delle coppie sarà secondo una bipiramide trigonale, ma la geometria spaziale dello ione sarà lineare (vedi Figura 5.20). Comunque per decidere come si dispongono le coppie nello spazio, bisogna osservare che una coppia solitaria, come già detto nel paragrafo 5.3, risulta più espansa di una coppia di legame in quanto manca l'azione attrattiva del nucleo. L'entità delle interazioni repulsive tra le coppie segue il seguente ordine: coppia solitaria - coppia solitaria > coppia solitaria - coppia di legame > coppia di legame - coppia di legame.

Questo vuol dire che nel caso di I_3^- le coppie di non legame (solitarie) si sistemano sul piano equatoriale dove risentono meno delle interazioni repulsive. Infatti, mentre le coppie a 120° non si respingono in modo rilevante, le interazioni a 90° causano repulsioni significative. Di conseguenza sul piano equatoriale le coppie solitarie risentono solamente delle due interazioni a 90° con coppie di legame, mentre se fossero in posizione apicale risentirebbero della repulsione di coppie solitarie a 90°:



Per concludere, in generale per descrivere la struttura di una molecola o di uno ione si possono seguire le seguenti regole:

1. *individuare l'atomo centrale;*
2. *sommare gli elettroni dell'atomo centrale a quelli dovuti agli atomi che lo circondano e alla carica ionica;*
3. *sottrarre il contributo degli elettroni di tipo π (sottrarre 2 e^- per ogni legame π che formalmente si può formare) e calcolare il numero degli elettroni e quindi delle coppie σ;*

4. *individuare la configurazione ibridizzata utilizzando lo schema* AX_mE_n *e quindi la disposizione spaziale delle coppie;*
5. *disporre le coppie di legame e le coppie solitarie in modo da minimizzare la repulsione;*
6. *applicare la teoria del* ***Legame di valenza*** *per descrivere il legame chimico.*

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

5.4 Teoria degli orbitali molecolari

La teoria del legame di valenza è molto utile per spiegare la struttura e la geometria delle molecole ma non fornisce informazioni dirette sulle energie di legame e non riesce a spiegare le proprietà magnetiche di certe sostanze.

Alcuni solidi, come il ferro, sono fortemente attratti dai magneti: tali materiali vengono detti **ferromagnetici**. Altre sostanze possono essere debolmente attratte dai poli di un magnete e vengono chiamate **paramagnetiche**. Il **paramagnetismo** è dovuto alla presenza di elettroni spaiati, ognuno dei quali si comporta come un piccolo magnete che interagisce con il campo magnetico esterno. Se tutti gli elettroni presenti nei vari orbitali sono accoppiati, il campo magnetico di ogni elettrone viene annullato dal campo magnetico dell'elettrone con spin opposto e la sostanza non viene attratta dal magnete: tali materiali sono detti **diamagnetici**. Come mostrato nella Figura 5.23, l'azoto liquido può essere versato direttamente tra i poli di un forte magnete. L'ossigeno liquido, al contrario dell'azoto, è invece attratto dal magnete e riempie lo spazio compreso tra i due poli. Questo significa che nella molecola di ossigeno sono presenti elettroni spaiati, mentre l'azoto ha tutti i suoi elettroni accoppiati.

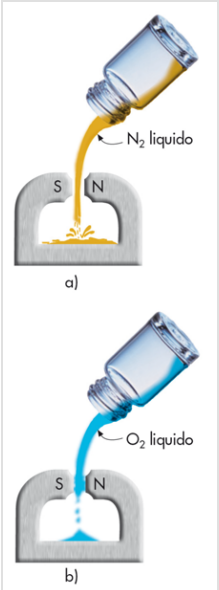


FIGURA 5.23 a) L'azoto liquido passa attraverso i poli del magnete perché la molecola N_2 è diamagnetica. b) L'ossigeno liquido viene attratto e trattenuto dal magnete perché la molecola O_2 è paramagnetica.

Secondo la teoria del legame di valenza, la molecola O_2 dovrebbe essere diamagnetica, poiché nella formula di Lewis tutti gli elettroni risultano accoppiati o come coppie di legame o come coppie solitarie. Al contrario, con la teoria degli orbitali molecolari è possibile prevedere correttamente il paramagnetismo dell'ossigeno.

La **teoria degli orbitali molecolari**, indicata pure con **MO** (dall'inglese "**molecular orbitals**"), si basa sul presupposto che gli elettroni di una molecola possano essere rappresentati da certe funzioni d'onda ψ, dette orbitali molecolari, le quali sono caratterizzate da appropriati numeri quantici che ne determinano l'energia e la forma. Questi orbitali molecolari sono policentrici e non monocentrici come nel caso di un atomo, e il loro quadrato, ψ^2, rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto dello spazio. Il valore dell'energia di ogni orbitale corrisponde all'energia necessaria per allontanare dalla molecola l'elettrone che occupa quell'orbitale. I vari orbitali molecolari possono essere rappresentati tramite superfici limite che delimitano quelle regioni di spazio nelle quali è compresa la maggior parte della nuvola elettronica.

La distribuzione degli elettroni in una molecola viene ricavata secondo il principio dell'*Aufbau*, in maniera del tutto analoga a quanto fatto nel caso degli atomi isolati. Gli elettroni vengono sistemati uno alla volta nei vari orbitali, in ordine di energia crescente, tenendo conto sia del principio di esclusione di Pauli che della regola della massima molteplicità di Hund.

Poiché una molecola è un sistema complesso nel quale sono presenti almeno due nuclei e un certo numero di elettroni associati, la determinazione delle funzioni d'onda ψ è possibile

solo con metodi approssimati. Uno dei metodi più usati è il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici, abbreviato come metodo **LCAO** (**Linear Combination of Atomic Orbitals**).

5.4.1 Il metodo LCAO

La più semplice molecola poliatomica è lo ione monoelettronico H_2^+ . Questa specie è stabile anche se molto reattiva ed è costituita da due nuclei di idrogeno A e B legati insieme dalla presenza di un elettrone. L'energia di legame della molecola H_2^+ è pari a 255 kJ · mol^{-1} e la distanza di legame è 106 pm.

Quando i due nuclei sono molto distanti, possiamo considerare il sistema costituito indifferentemente dall'atomo di idrogeno A e dal nucleo B o dall'atomo di idrogeno B e dal nucleo A. Se l'elettrone si trova nella regione vicina al nucleo A, le forze che agiscono su di esso sono dovute quasi esclusivamente a quel nucleo, per cui l'elettrone può essere descritto da una funzione d'onda ψ_A che corrisponde all'orbitale 1s dell'atomo A isolato. La stessa considerazione vale quando l'elettrone si trova nell'intorno del nucleo B.

Quando i due nuclei cominciano ad avvicinarsi, l'elettrone interagisce con entrambi, per cui la funzione d'onda Ψ che lo descrive può essere ottenuta da una combinazione lineare dei due orbitali atomici ψ_A e ψ_B:

$$\Psi = N(c_A\psi_A + c_B\psi_B)$$

dove N è una costante di normalizzazione scelta in modo che la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio attorno ai due nuclei

sia unitaria ($\int \Psi^2 \, dV = 1$) e c_A e c_B vengono scelte in modo da rendere minimo il valore dell'energia dell'orbitale.
Poiché i due orbitali atomici ψ_A e ψ_B sono uguali, saranno uguali anche i coefficienti c_A e c_B: dalla combinazione dei due orbitali atomici si ottengono quindi due orbitali molecolari indicati come ψ_+ e ψ_- :

$$\psi_+ = N \, c_A \, (\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_- = N \, c_A \, (\psi_A - \psi_B)$$

La probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dipende dal valore del quadrato della funzione d'onda in quel punto:

$$\psi_+^2 = [N \, c_A \, (\psi_A + \psi_B)]^2$$

$$\psi_-^2 = [N \, c_A \, (\psi_A - \psi_B)]^2$$

Sviluppando i quadrati si ottiene:

$$\psi_+^2 = N^2 \, c_A^2 \, [\psi_A^2 + 2 \, \psi_A \, \psi_B + \psi_B^2]$$

$$\psi_-^2 = N^2 \, c_A^2 \, [\psi_A^2 - 2 \, \psi_A \, \psi_B + \psi_B^2]$$

Il primo e il terzo termine entro parentesi rappresentano rispettivamente la distribuzione dell'elettrone sul nucleo A e sul nucleo B, mentre il termine $2\psi_A \, \psi_B$ rappresenta l'interazione tra i due orbitali atomici.
Nella Figura 5.24 è mostrata la distribuzione della densità elettronica lungo 2 l'asse internucleare: le linee tratteggiate rappresentano le densità elettroniche ψ_A 2 e ψ_B dei due atomi isolati, mentre le linee continue rappresentano le densità

elettroniche degli orbitali ψ_+ e ψ_- . Come mostrato nella Figura 5.24 a, il termine di interazione $2\psi_A\ \psi_B$ fa sì che si abbia un grande aumento della densità elettronica nella zona internucleare. Invece nel caso dell'orbitale ψ_- si ha una diminuzione della densità elettronica rispetto alla somma dei contributi dei due orbitali ψ_A e ψ_B.

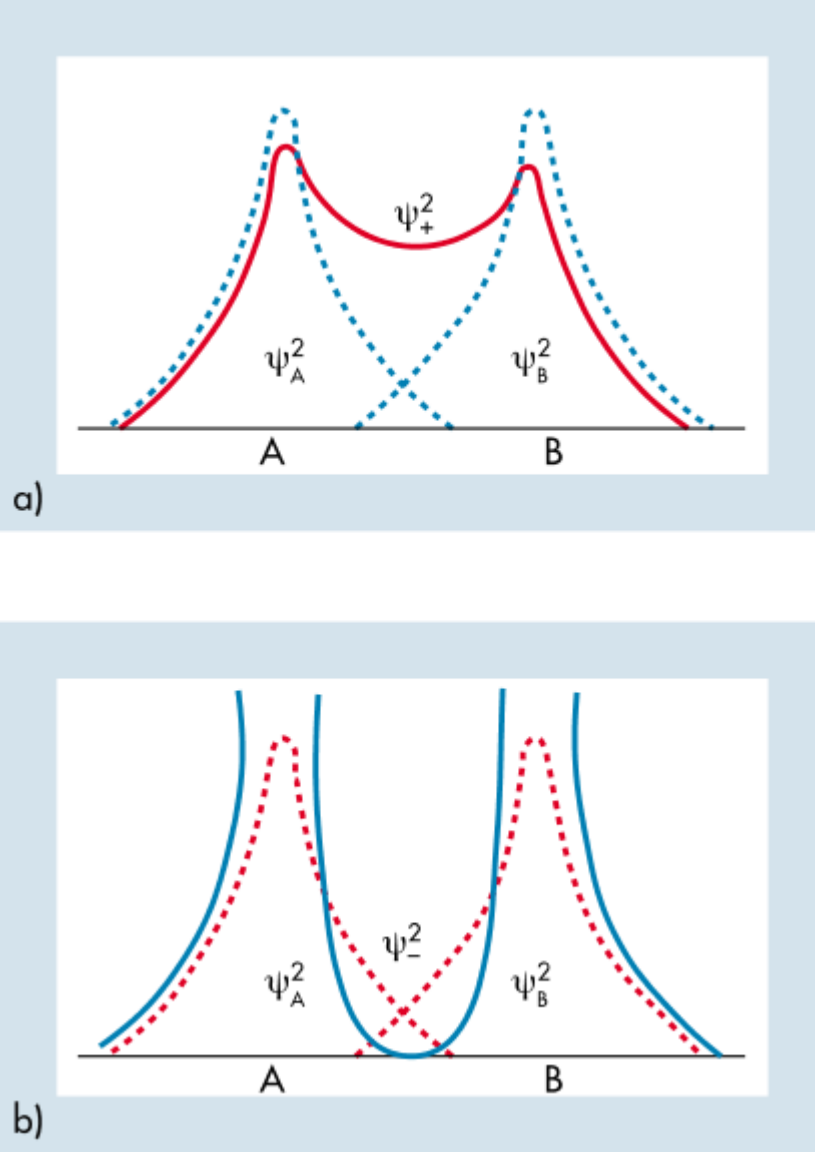


FIGURA 5.24 Andamento della densità elettronica lungo l'asse internuclear e della molecola H_2^+ : a) orbitale molecolare ψ_+; b) orbitale molecolare ψ_-.

Se un elettrone occupa l'orbitale molecolare ψ_+ si forma un legame stabile tra i due nuclei per cui questo orbitale è chiamato **orbitale di legame**. Viceversa, l'orbitale ψ_- prende il nome di **orbitale di antilegame**, poiché la presenza di un elettrone in questo orbitale favorisce la dissociazione della molecola.

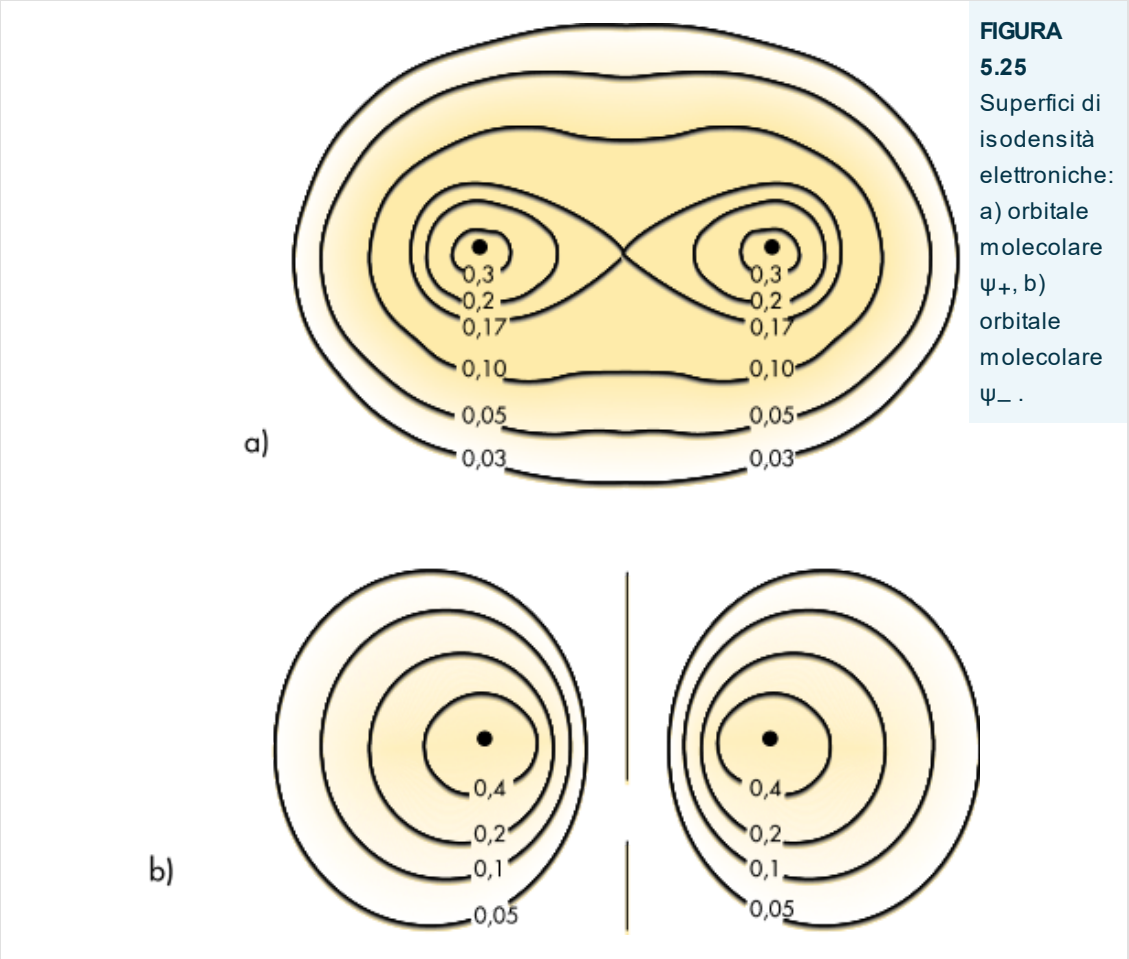


FIGURA 5.25 Superfici di isodensità elettroniche: a) orbitale molecolare ψ_+, b) orbitale molecolare ψ_-.

Nella Figura 5.25 vengono riportate le sezioni delle superfici di isodensità elettroniche ottenute per intersezione con un piano che passa per l'asse della molecola. Come si può osservare, nel caso dell'orbitale di antilegame è presente un piano nodale nel quale la probabilità di trovare l'elettrone è zero.

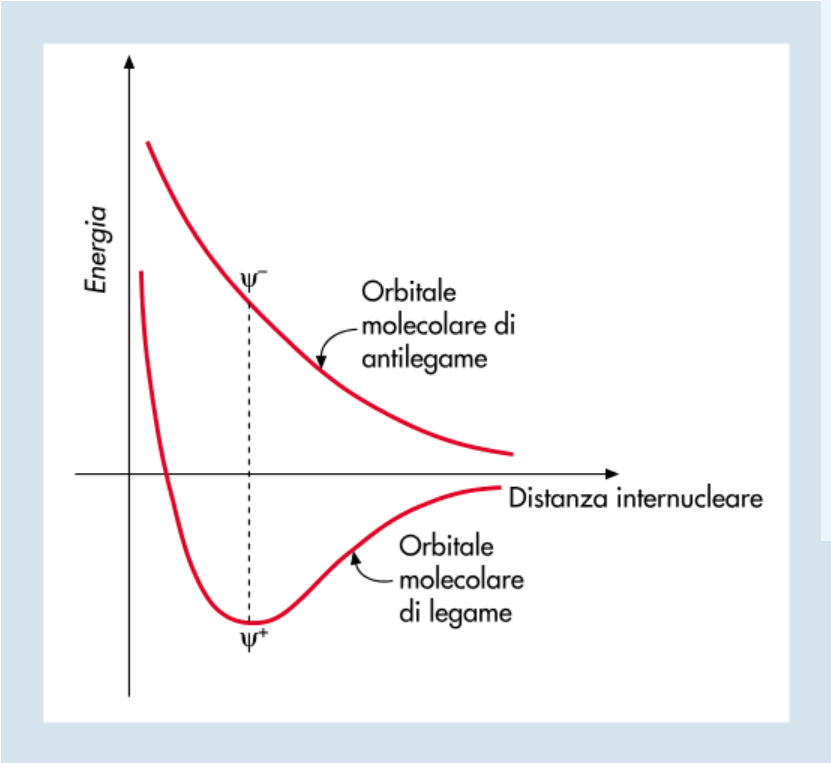


FIGURA 5.26 Energie degli orbitali di legame e di antilegame della molecola H_2^+ in funzione della distanza internucleare.

La Figura 5.26 mostra come varia l'energia dei due orbitali al variare della distanza internucleare. Tranne che per distanze molto piccole, l'energia dell'orbitale ψ_+ è sempre minore di quella degli atomi isolati e mostra un minimo in corrispondenza ad una distanza pari alla distanza di legame; invece la curva relativa all'orbitale ψ_- cresce costantemente al diminuire della distanza tra i due nuclei.

La curva dell'energia potenziale permette di prevedere la lunghezza di legame della molecola che corrisponde alla distanza relativa al minimo valore dell'energia. Nel caso della molecola di idrogeno è stato calcolato un valore di 74 pm, che è in accordo con il valore sperimentale.

5.4.2 Regole di combinazione degli orbitali atomici

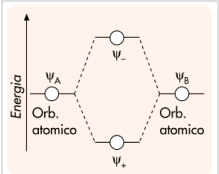


FIGURA 5.27 Formazione degli orbitali molecolari dagli orbitali atomici.

Se consideriamo una semplice molecola biatomica omonucleare, è possibile costruire i vari orbitali molecolari che descrivono gli elettroni nella molecola così come gli orbitali atomici li descrivono negli atomi isolati.

La combinazione lineare di due orbitali atomici permette di ottenere due orbitali molecolari che hanno energie rispettivamente maggiore e minore dell'energia degli orbitali atomici di partenza. La differenza di energia tra i due orbitali molecolari è mostrata da un diagramma di correlazione (Figura 5.27) nel quale l'energia è crescente dal basso verso l'alto e i livelli energetici degli orbitali atomici sono posti ai lati. L'orbitale ad energia più bassa sarà di legame, mentre quello ad energia più alta è un orbitale di antilegame.

Affinché due orbitali atomici ψ_A e ψ_B possano combinarsi è necessario:

(1) che le energie di ψ_A e ψ_B nei loro rispettivi atomi abbiano valori confrontabili;

(2) che ψ_A e ψ_B, ovvero le loro nuvole di carica, si sovrappongano quanto più possibile;

(3) che ψ_A e ψ_B abbiano la stessa simmetria rispetto all'asse della molecola A–B.

Se queste condizioni non vengono soddisfatte, ψ_A e ψ_B si combinano in minimo grado o non si combinano affatto. Per esempio, per ragioni di simmetria, un orbitale di tipo s può combinarsi solo con un altro orbitale di tipo s o con un orbitale p_x e non con orbitali di tipo p_y o p_z. Analogamente gli orbitali di tipo p_y o p_z possono combinarsi solo con orbitali dello stesso tipo.

Nella Figura 5.28 viene mostrata la formazione di alcuni orbitali molecolari.

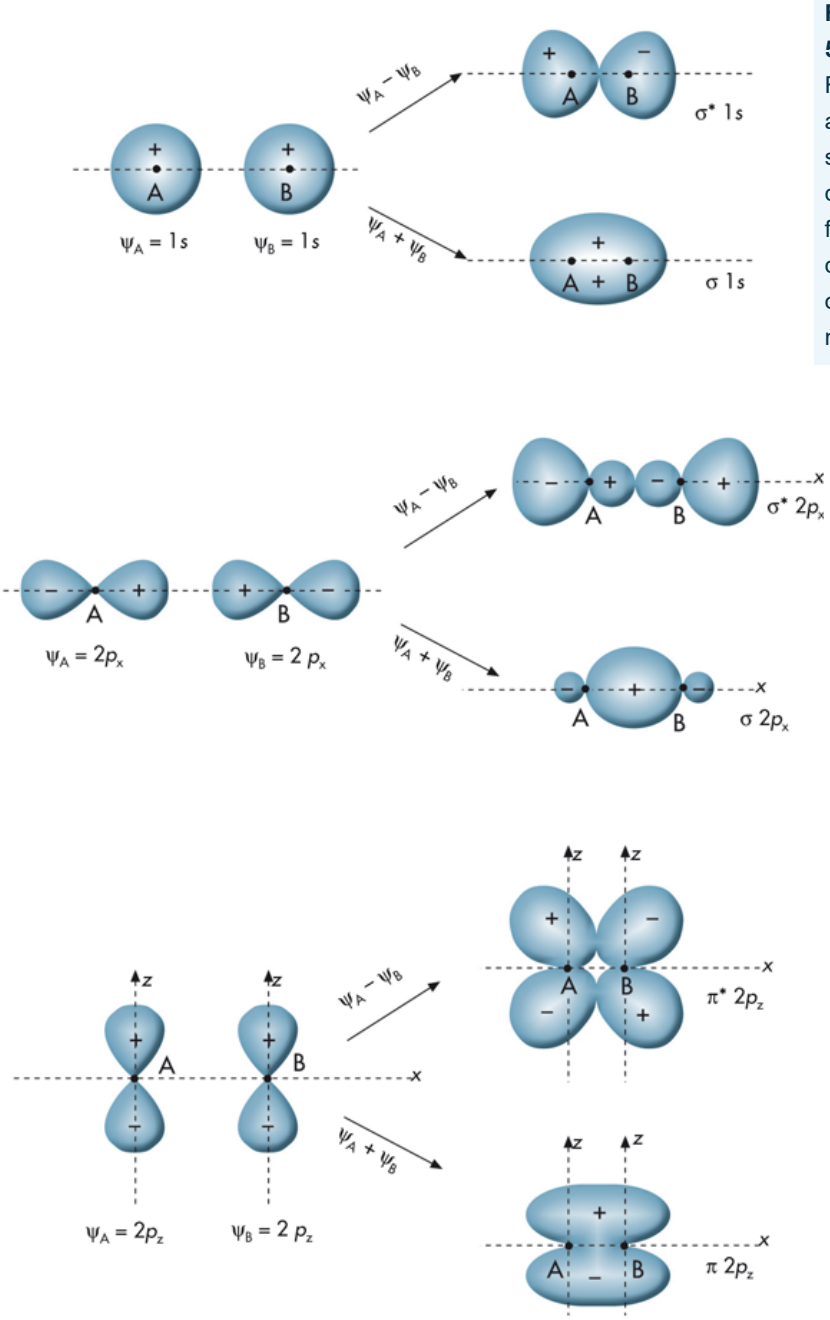


FIGURA 5.28 Rappresentazione schematica della formazione di alcuni orbitali molecolari.

Gli orbitali molecolari che si ottengono per combinazione di due orbitali di tipo s o p_X sono detti di **tipo σ** poiché la loro densità elettronica è distribuita in modo simmetrico attorno all'asse di legame. Invece gli orbitali formati a partire da orbitali atomici p_Y o p_Z sono detti orbitali di **tipo π** in quanto la loro densità elettronica è concentrata sopra e sotto l'asse internucleare.
Gli orbitali di antilegame vengono indicati con un asterisco per cui σ rappresenta un orbitale di legame e $\boldsymbol{\sigma}^*$ un orbitale di antilegame; analogamente si avranno orbitali **π** e orbitali **π***. Ogni orbitale molecolare è identificato non solo dal tipo di simmetria che lo contraddistingue (**σ** o **π**), ma anche dal tipo di orbitali atomici da cui ha preso origine (σ1s, $\sigma 2p_X$ o $\pi^* 2p_Z$).

5.4.3 Distribuzione degli elettroni in alcune molecole biatomiche omonucleari

Un orbitale molecolare, come un orbitale atomico, può essere occupato al massimo da due elettroni con spin opposto. La presenza di elettroni negli orbitali di legame provoca la formazione del legame, mentre la presenza di elettroni negli orbitali di antilegame si oppone alla formazione del legame. Affinché il legame sia stabile, occorre quindi che vi siano più elettroni negli orbitali di legame che in quelli di antilegame.
Si definisce **ordine di legame** la semidifferenza tra il numero di elettroni che occupano orbitali di legame e il numero di elettroni che occupano orbitali di antilegame:

$$\text{ordine di legame} = \frac{\text{numero } e^- \text{ di legame} - \text{numero di } e^- \text{ di antilegame}}{2}$$

L'ordine di legame può assumere valori interi, frazionari o nulli. Quanto più alto è l'ordine di legame, tanto maggiore è l'energia di legame e tanto minore sarà di conseguenza la distanza tra i due atomi. Se l'ordine di legame è zero, la molecola non può esistere.
Costruiamo la configurazione elettronica delle possibili molecole biatomiche omonucleari del primo periodo. Nella Figura 5.29 è mostrata la distribuzione schematica degli elettroni nei due orbitali (molecolari) σ1s e σ^*1s:

$$H_2^+ \, [(\sigma 1s)^1]$$

L'unico elettrone disponibile occupa l'orbitale di legame σ1s che possiede l'energia minore. Il corrispondente ordine di legame è $\frac{1}{2}$
.

$$H_2 \, [(\sigma 1s)^2]$$

I due elettroni occupano l'orbitale di legame σ1s, disponendosi con gli spin antiparalleli, in accordo con il principio di Pauli. L'ordine di legame è 1, che corrisponde ad un legame semplice secondo la teoria del legame di valenza. Se gli elettroni avessero spin paralleli, avremmo un elettrone nell'orbitale σ1s e uno nell'orbitale σ^*1s. Questa situazione corrisponde ad uno stato eccitato della molecola, che risulterebbe destabilizzata e tenderebbe a dissociarsi nei due atomi di idrogeno: in questo caso il corrispondente ordine di legame sarebbe uguale a zero.

$$He_2^+ \, [(\sigma 1s)^2 \, (\sigma^* 1s)^1]$$

L'esistenza di questa molecola–ione è stata accertata spettroscopicamente. Dei tre elettroni disponibili, due occupano

l'orbitale σ1s di legame e il terzo occupa l'orbitale σ*1s di antilegame. L'ordine di legame è $\frac{1}{2}$ per cui He_2^+ è meno stabile di H_2.

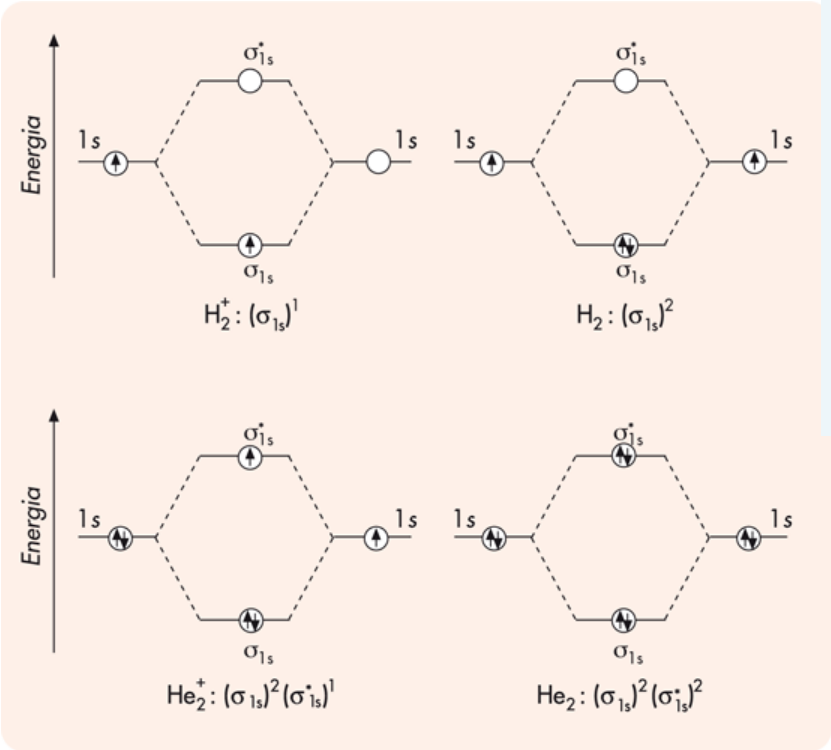


FIGURA 5.29 Distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari delle molecole X_2 del primo periodo.

$$He_2\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2]$$

Questa molecola non può formarsi in quanto, dei quattro elettroni disponibili, due occuperebbero un orbitale di legame e due un orbitale di antilegame.

Nella Tabella 5.2 sono riportati i valori delle energie e delle distanze di legame di queste quattro molecole o ioni.

TABELLA 5.2 Ordine, lunghezza ed energia di legame delle molecole X_2 e degli ioni X_2^+ del primo periodo

Molecola o ione	Ordine di legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
H_2^+	0,5	106	255
H_2	1	74	436
He_2^+	0,5	108	251
He_2	0	—	—

Come si può notare, la minore distanza internucleare e la maggiore energia di legame indicano chiaramente che la molecola di idrogeno è la più stabile. H_2^+ e H_2^+ hanno approssimativamente gli stessi valori di energia e di distanza + di legame, ma la molecola He_2^+ è un po' meno stabile poiché l'effetto repulsivo di un elettrone in un orbitale di antilegame supera l'effetto attrattivo dovuto ad un elettrone in un orbitale di legame.

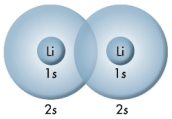


FIGURA 5.30 Dimensioni relative degli orbitali 1s e 2s.

Se consideriamo le molecole X_2 del secondo periodo, bisogna tener conto che la formazione degli orbitali molecolari comporta la combinazione non solo degli orbitali 1s dei due atomi ma anche degli orbitali 2s e 2p. Poiché gli orbitali 1s sono molto più piccoli degli orbitali 2s, la loro sovrapposizione risulta molto scarsa (vedi Figura 5.30). Gli elettroni presenti in questi orbitali non hanno praticamente influenza nella formazione del legame.

Per descrivere la configurazione elettronica delle varie molecole occorre conoscere l'ordine relativo dei livelli energetici degli

orbitali. Nella Figura 5.31 sono riportati i diagrammi di correlazione degli orbitali molecolari formati dagli orbitali 2s e 2p. Come mostrato nella Figura 5.31a, se esistono grandi differenze tra le energie degli orbitali 2s e 2p degli atomi isolati, la sequenza delle energie degli orbitali molecolari risulta:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$$

Gli orbitali molecolari $\pi 2p_y$ e $\pi 2p_z$, essendo perfettamente equivalenti, hanno la stessa energia e sono quindi **orbitali degeneri**; lo stesso vale per gli orbitali di antilegame $\pi^* 2p_y$ e $\pi^* 2p_z$. L'energia dell'orbitale $\sigma 2p_x$ è più bassa di quella degli orbitali $\pi 2p_y$ e $\pi 2p_z$, a causa della maggiore sovrapposizione degli orbitali atomici $2p_x$ rispetto a quella degli orbitali $2p_y$ o $2p_z$. Analogamente l'energia dell'orbitale $\sigma^* 2p_x$ sarà più alta di quella degli orbitali di antilegame $\pi^* 2p_y$ e $\pi^* 2p_z$.

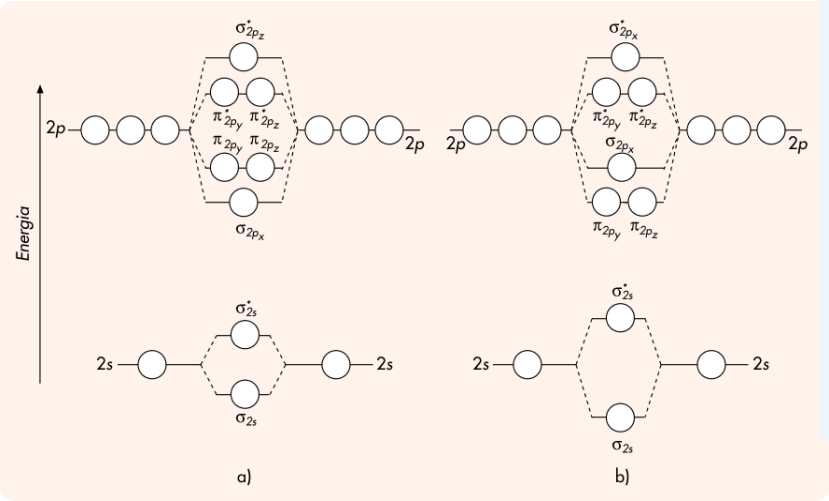


FIGURA 5.31 a) Energie degli orbitali molecolari di O_2, F_2, Ne_2. b) Energie degli orbitali molecolari di Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2

Se le differenze tra le energie degli orbitali atomici 2s e 2p sono abbastanza piccole (Figura 5.31b), gli orbitali 2s e $2p_X$ possono interagire tra di loro e in seguito al mescolamento tra orbitali s e orbitali p, si ha una diminuzione dell'energia degli orbitali σ2s e σ^*2s ed un aumento dell'energia degli orbitali $\sigma 2p_X$ e σ^*2p_X. Come risultato gli orbitali $\sigma 2p_X$ e $\pi 2p_Y$ e $\pi 2p_Z$ si trovano scambiati di posto secondo la sequenza:

$$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^*2p_y = \pi^*2p_z < \sigma^*2p_x$$

Il diagramma della Figura 5.31b vale per le molecole degli atomi più leggeri, come Li_2, Be_2, C_2 ed N_2, mentre quello della Figura 5.31a è valido per le molecole O_2, F_2 e Ne_2. In queste ultime molecole la scarsa interazione tra gli orbitali 2s e $2p_X$ è una conseguenza dell'aumento della carica nucleare che tende a confinare gli orbitali 2s in prossimità del nucleo.
In base alla conoscenza dei livelli energetici degli orbitali molecolari, è possibile determinare la configurazione elettronica delle molecole omonucleari del secondo periodo. Il numero complessivo di elettroni contenuti nelle varie molecole corrisponderà alla somma degli elettroni contenuti nei singoli atomi.

$$Li_2\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^*1s)^2\ (\sigma 2s)^2]$$

Poiché ogni atomo di litio possiede 3 elettroni, la molecola conterrà 6 elettroni che occuperanno due orbitali leganti ed un orbitale antilegante. L'ordine di legame è $\frac{4-2}{2} = 1$, per cui la molecola può esistere. La molecola Li_2 è presente nei vapori di litio ed è stabile a temperature superiori a 1000°C.

$$Be_2 \quad [(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2]$$

Gli 8 elettroni dell'ipotetica molecola occuperebbero due orbitali leganti e due orbitali antileganti. Poiché l'ordine di legame è $\frac{4-4}{2}$ = 0, la molecola Be_2 non può esistere.

$$B_2 \quad [(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^1 (\pi 2p_z)^1]$$

Ogni atomo di B possiede 5 elettroni, per cui la molecola B_2 conterrà 10 elettroni. Gli elettroni occuperanno i vari orbitali molecolari secondo valori di energia crescente e, in accordo con la regola di Hund, due elettroni si disporranno a spin parallelo nei due orbitali degeneri $\pi 2p_y$ e $\pi 2p_z$. A causa degli elettroni spaiati la molecola B_2 è paramagnetica. L'ordine di legame è $\frac{6-4}{2}$ = 1.

$$C_2 \quad [(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2]$$

Non avendo elettroni spaiati, la molecola è diamagnetica. L'ordine di legame è $\frac{8-4}{2}$, per cui la molecola C_2 è più stabile rispetto agli atomi isolati di quanto lo sia la molecola B_2.

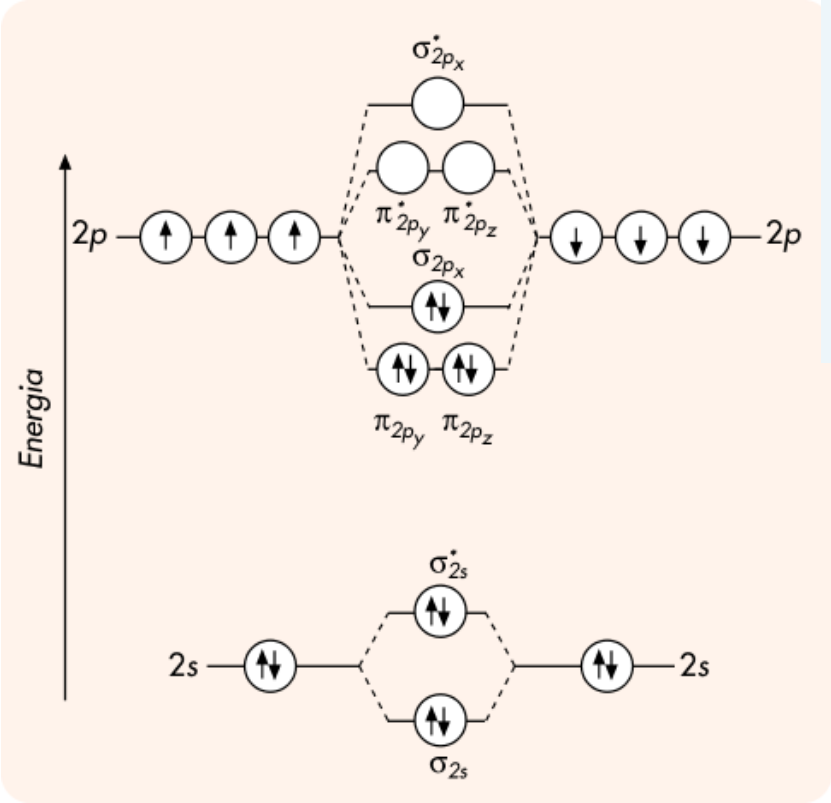


FIGURA 5.32 Schema della distribuzione degli elettroni nella molecola N_2.

$$N_2 \quad [(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\pi 2p_y)^2\,(\pi 2p_z)^2\,(\sigma 2p_x)^2]$$

I 14 elettroni occupano 5 orbitali di legame e 2 orbitali di antilegame. L'ordine di legame è $\frac{10-4}{2}$, che corrisponde al triplo legame previsto dalla teoria 2 del legame di valenza. Nella Figura 5.32 è schematizzata la distribuzione degli elettroni nei vari orbitali molecolari.

$$O_2 \quad [(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2p_x)^2\,(\pi 2p_y)^2\,(\pi 2p_z)^2\,(\pi^* 2p_y)^1\,(\pi^* 2p_z)^1]$$

I 16 elettroni si dispongono nei vari orbitali molecolari secondo lo schema mostrato nella Figura 5.33.

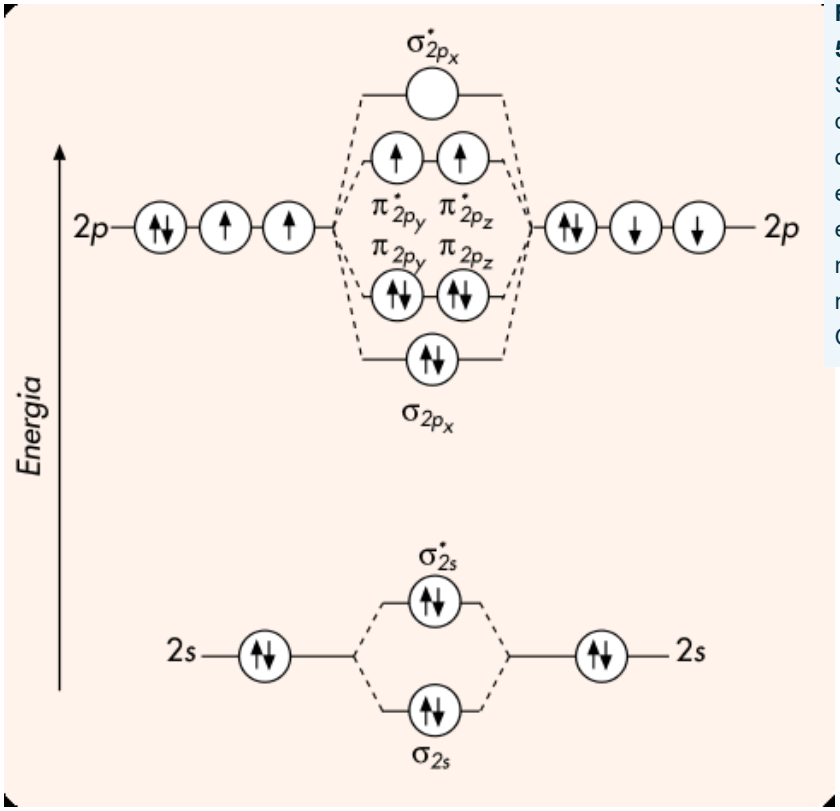


FIGURA 5.33 Schema della distribuzione degli elettroni nella molecola O_2.

In base alla regola di Hund, 2 elettroni spaiati occuperanno i due orbitali degeneri π^*2py e π^*2pz. La presenza di questi due elettroni a spin parallelo giustifica il paramagnetismo della molecola che non era prevedibile secondo la teoria 10–6 del legame di valenza. L'ordine di legame è $\frac{10\text{-}6}{2}$ = 2 e corrisponde alle 2 cop2 pie di elettroni condivise previste dalla teoria di Lewis.

Poiché gli orbitali π^*2p_y e π^*2p_z sono orbitali di antilegame, l'aggiunta di ulteriori elettroni indebolisce il legame. Ciò è in accordo con la diminuzione del– 2– l'ordine di legame nelle molecole–ioni O_2^- e O_2^{2-} ed è confermato sperimentalmente dall'aumento dei valori delle lunghezze di legame (d_{O2} = 121 pm; $d_{O_2^-}$ = 126 pm; $d_{O_2^{2-}}$ =149 pm).

F_2 $[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\pi^* 2p_z)^2]$

La molecola non possiede elettroni spaiati e il suo ordine di legame è $\frac{10-8}{2} = 1$. Come mostrato nella Tabella 5.3, sebbene le molecole di F_2 e B_2 abbiano lo stesso ordine di legame, l'energia di legame della molecola di F_2 è minore a causa della maggiore repulsione dovuta alla presenza di un numero maggiore di elettroni negli orbitali di antilegame.

Ne_2 $[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\pi^* 2p_z)^2 (\sigma^* 2p_x)^2]$

Secondo la configurazione elettronica prevista, il numero di elettroni che occuperebbero gli orbitali di legame sarebbe uguale a quello degli elettroni degli orbitali di antilegame. Ne deriverebbe un ordine di legame uguale a zero, che giustifica la non esistenza della molecola Ne_2.

Nella Tabella 5.3 sono riportati i valori delle energie e delle distanze di legame delle molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo.

5.4.4 Molecole biatomiche eteronucleari

Consideriamo adesso una generica molecola biatomica eteronucleare A – B. I vari orbitali molecolari verranno ottenuti dalla combinazione lineare degli orbitali atomici dei due atomi isolati:

TABELLA 5.3 Ordine, lunghezza ed energia di legame delle molecole X_2 del secondo periodo

Molecola	Ordine di legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Li_2	1	267	109
Be_2	0	—	—
B_2	1	159	289
C_2	2	127	602
N_2	3	110	941
O_2	2	121	498
F_2	1	142	155
Ne_2	0	—	—

$$\Psi = c_A\psi_1 + c_B\psi_2$$

con $c_A \not\equiv c_B$. Come regola generale, qualora l'atomo B sia più elettronegativo, $c_B > c_A$ se l'orbitale molecolare è di legame, mentre $c_A > c_B$ se l'orbitale molecolare è di antilegame. Affinché gli orbitali atomici possano combinarsi, essi devono :

1) avere energie paragonabili;

2) presentare la massima sovrapposizione;

3) avere la stessa simmetria rispetto all'asse di legame.

La necessità di rispettare queste condizioni permette di dedurre facilmente quali sono gli orbitali degli atomi isolati che possono combinarsi.

Se le molecole sono costituite da atomi aventi numero atomico non molto differente, come CO e NO, il diagramma dei livelli energetici è simile a quello delle molecole omonucleari. Bisogna tener presente che gli orbitali atomici dell'elemento più elettronegativo si trovano sempre a livelli energetici inferiori, per cui contribuiscono maggiormente alla formazione degli orbitali di legame (Figura 5.34).

La molecola CO ha la configurazione $[(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p_y)^2\ (\pi 2p_z)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ ]$, che è analoga a quella della molecola di N_2. La differenza tra le due molecole sta nel fatto che nell'ossido di carbonio gli orbitali molecolari di legame risultano più addensati verso l'ossigeno che possiede una carica nucleare maggiore di quella del carbonio. La distribuzione degli elettroni conferma la presenza di un triplo legame, che difficilmente poteva essere spiegato dalla teoria del legame di valenza.

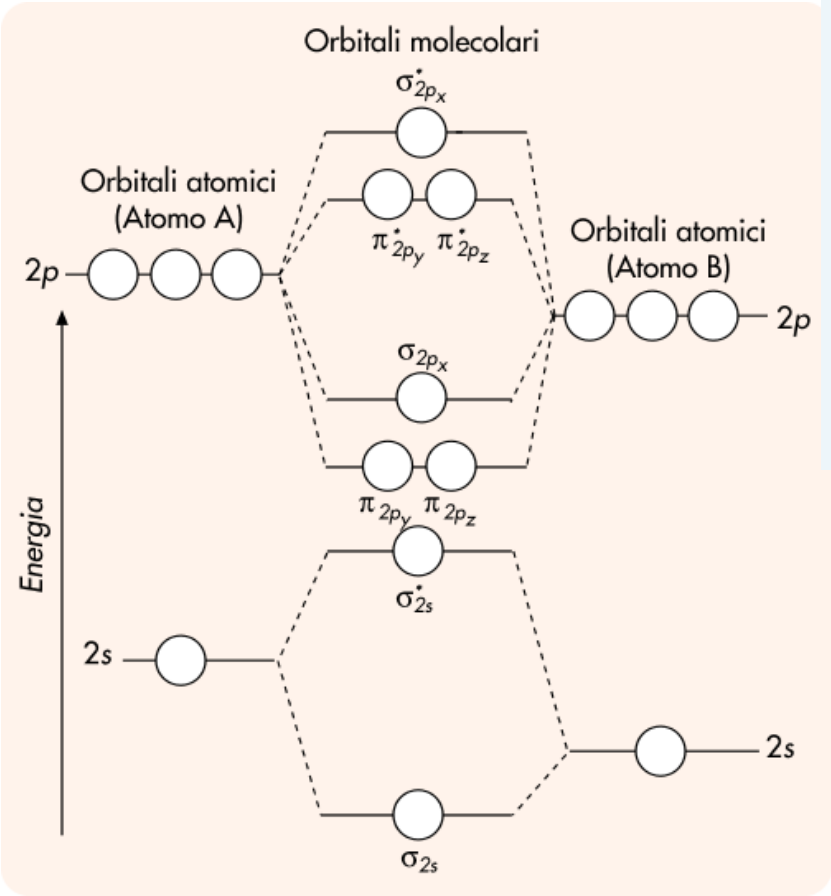


FIGURA 5.34 Schema dei livelli energetici per una molecola biatomica eteronucleare formata da un atomo A e un atomo B.

La configurazione di NO è $[(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\pi 2p_y)^2\ (\pi 2p_z)^2\ (\sigma 2p_x)^2\ (\pi^* 2p_y)^1\ ]$. L'ordine di legame è 2,5 poiché sono

presenti 10 elettroni che occupano orbitali di legame e 5 elettroni che occupano orbitali di antilegame. La molecola è stabile, anche in presenza di un numero dispari di elettroni, perché il numero degli elettroni leganti prevale rispetto a quello degli elettroni antileganti. L'elettrone spaiato giustifica il paramagnetismo della molecola.

Secondo il cosiddetto **principio isoelettronico**, le molecole che hanno lo stesso numero di elettroni hanno orbitali molecolari simili, per cui anche lo ione molecolare CN^- avrà la stessa struttura di CO ed N_2. Analogamente la molecola BN avrà la stessa configurazione di C_2.

Se consideriamo molecole costituite da atomi aventi numeri atomici molto diversi, gli orbitali molecolari non sono ottenuti combinando orbitali atomici corrispondenti (2s con 2s, $2p_X$ con $2p_X$, ecc.), ma combinando orbitali che posseggano valori di energia paragonabili. Prendiamo come esempio la molecola HF.

La configurazione elettronica dell'atomo di idrogeno è $1s^1$, quella del fluoro $1s^2 2s^2 2p^5$. Nella Figura 5.35 è mostrato un confronto tra le energie degli orbitali atomici dei due atomi.

Come si può osservare solo gli orbitali 2p hanno energie paragonabili con quelle dell'orbitale 1s e in particolare solo l'orbitale $2p_X$ soddisfa le condizioni di simmetria indispensabili per avere la massima sovrapposizione. Dalla combinazione tra l'orbitale 1s e il $2p_X$ si formano due orbitali molecolari, uno legante σs e uno antilegante σ^*s. Gli altri orbitali del fluoro restano praticamente inalterati comportandosi da **orbitali di non legame**. L'ordine di legame della molecola è 1 perché gli

elettroni presenti negli orbitali di non legame non contribuiscono alla formazione del legame.
L'energia dell'orbitale molecolare legante è più bassa dell'energia dei due singoli orbitali atomici e il suo valore è vicino a quello dell'orbitale $2p_X$ del fluoro.

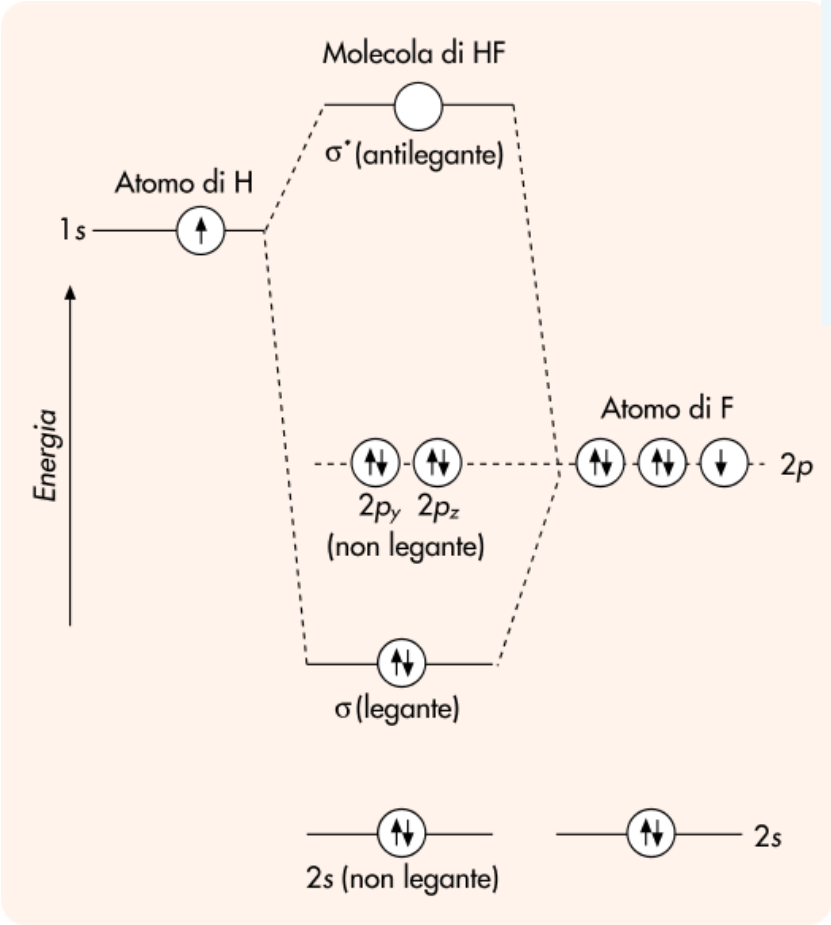


FIGURA 5.35 Livelli energetici e distribuzione degli elettroni nella molecola HF.

Ciò significa che gli elettroni si troveranno più vicini al fluoro, che avrà quindi un eccesso di carica negativa, giustificando così la polarità del legame H–F.

5.4.5 Molecole con sistemi elettronici delocalizzati

La teoria degli orbitali molecolari può essere impiegata per descrivere la struttura elettronica delle molecole poliatomiche. Ovviamente i calcoli risulteranno notevolmente complessi poiché occorrerà considerare orbitali molecolari policentrici estesi a tutta la molecola e si formeranno tanti orbitali molecolari quanti sono gli orbitali atomici di partenza.

In una molecola poliatomica le caratteristiche di un legame tra due atomi dipendono molto spesso solo dalla natura degli atomi coinvolti nel legame e risultano indipendenti dalla presenza di altri atomi. Se consideriamo per esempio i composti organici, i legami C–H presentano valori di distanza di legame ed energia di dissociazione che sono praticamente gli stessi qualunque sia il tipo e il numero di atomi legati con l'atomo di carbonio. Ciò significa che in molti casi è possibile distribuire gli elettroni in **orbitali molecolari localizzati** tra due particolari atomi, piuttosto che in orbitali molecolari estesi a tutta la molecola.

Questi orbitali molecolari localizzati vengono ottenuti dalla combinazione lineare degli orbitali atomici dei due atomi coinvolti nel legame: per esempio, nella molecola H_2O ogni legame O – H può essere descritto tramite un orbitale molecolare di tipo σ, derivante dalla combinazione di un orbitale ibrido sp^3 dell'ossigeno con l'orbitale 1s di un atomo di idrogeno. Analogamente, nella molecola dell'etano, C_2H_6, i sei legami C – H corrispondono a sei orbitali molecolari localizzati di tipo σ ottenuti combinando tre degli orbitali sp^3 di ogni atomo di carbonio con gli orbitali 1s dell'idrogeno, mentre il legame C – C

deriva dalla combinazione di due orbitali sp^3 da parte degli atomi di carbonio.
Se consideriamo molecole che presentano legami multipli, come C_2H_4 o C_2H_2, lo scheletro della molecola è determinato dagli orbitali molecolari localizzati di tipo σ ottenuti dalla combinazione degli orbitali sp^2 o sp. La combinazione degli orbitali p_y e p_z rimasti invariati dà luogo a orbitali molecolari localizzati di tipo π tra i due atomi di carbonio.
In molti casi gli orbitali π abbracciano più di due nuclei e possono essere quindi descritti come **orbitali molecolari delocalizzati**. Se consideriamo per esempio lo ione CO_3^{2-} , la combinazione di tre orbitali sp^2 del carbonio con un orbitale p dei singoli atomi di ossigeno dà luogo a tre orbitali molecolari localizzati di tipo σ (Figura 5.36).

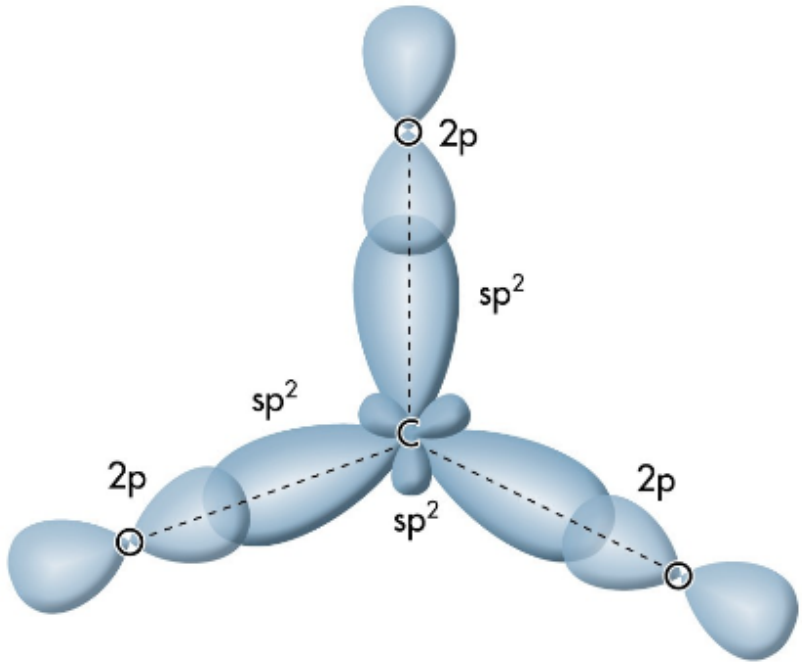


FIGURA 5.36 Struttura dello ione CO_3^{2-} : formazione dei legami σ C – O.

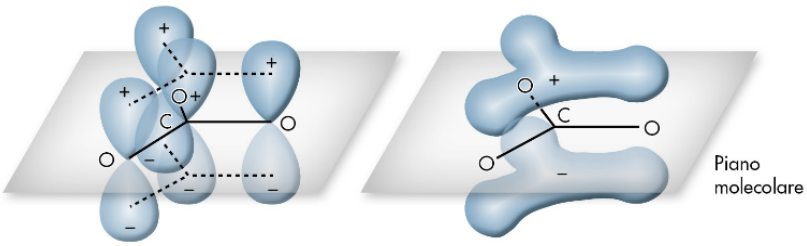


FIGURA 5.37 Orbitale molecolare delocalizzato dello ione CO_3^{2-}.

Il restante orbitale p_z dell'atomo di carbonio centrale si combina con gli orbitali p_z dei tre atomi di ossigeno per formare quattro orbitali molecolari che si estendono su tutta la molecola. Nella Figura 5.37 è mostrata la rappresentazione di uno dei due orbitali molecolari π di legame.

Gli orbitali molecolari delocalizzati possono essere usati per le molecole poliatomiche contenenti legami multipli per le quali le formule convenzionali non riescono a descrivere adeguatamente il legame e occore ricorrere al concetto della risonanza. Secondo la teoria del legame di valenza la struttura dello ione CO_3^{2-} dovrebbe essere descritta da tre formule elettroniche, ognuna delle quali prevede un doppio legame e due legami semplici. I risultati sperimentali mostrano invece che il carbonio forma tre legami equivalenti aventi una lunghezza di legame intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio. Ciò significa che l'atomo di carbonio non forma un legame π con un determinato atomo di ossigeno, ma in realtà la sovrapposizione degli orbitali p_z dei quattro atomi porta ad una delocalizzazione degli elettroni.

Un altro esempio è la molecola del benzene, C_6H_6. Lo scheletro della molecola è costituito da sei atomi di carbonio, ognuno dei quali è legato con orbitali localizzati di tipo σ a due atomi di carbonio adiacenti e ad un atomo di idrogeno. I sei orbitali p_z non

ibridizzati si sovrappongono per formare sei orbitali molecolari π delocalizzati su tutti i nuclei della molecola. Dalla combinazione lineare dei sei orbitali p_Z si ottengono tre orbitali di legame e tre orbitali di antilegame, che giacciono tutti perpendicolarmente al piano della molecola. Nella Figura 5.38 è riportato il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari π e la distribuzione dei sei elettroni p_Z nei vari orbitali.

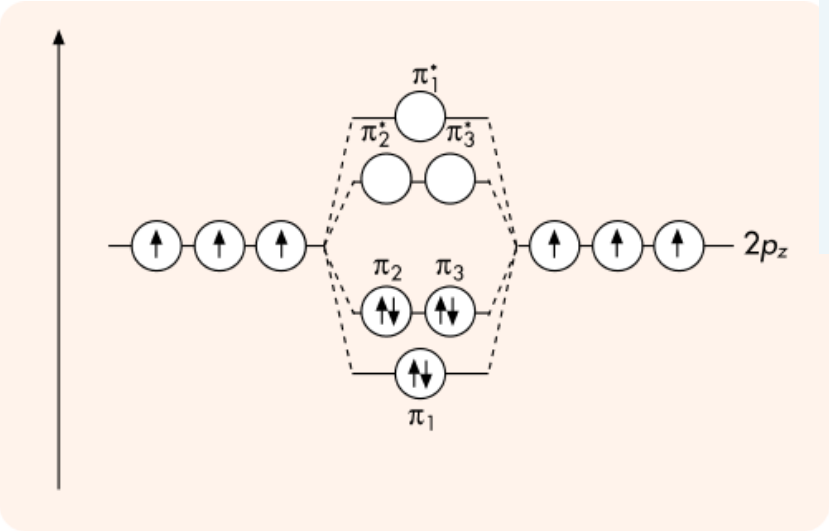


FIGURA 5.38 Livelli energetici degli orbitali molecolari π del benzene.

La Figura 5.39 mostra le superfici limite dei tre orbitali molecolari π di legame. Soltanto l'orbitale di legame a più bassa energia, π_1, abbraccia tutti e sei gli atomi di carbonio.

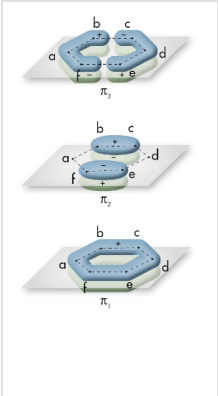


FIGURA 5.39
Orbitali molecolari π di legame del benzene.

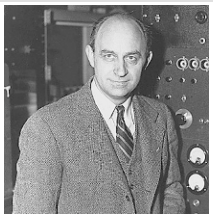
5.5 Legame metallico

I metalli possiedono molte proprietà fisiche che sono completamente diverse da quelle di altre sostanze solide. In particolare i metalli presentano un'elevata conducibilità elettrica e termica, sono opachi e hanno una lucentezza caratteristica; inoltre possono facilmente subire delle deformazioni permanenti. Una spiegazione di tali proprietà può essere attribuita ad un particolare tipo di legame, detto **legame metallico**.

Le proprietà elettriche ed ottiche dei metalli possono essere interpretate ipotizzando la presenza di elettroni mobili all'interno del metallo. Un modello molto semplice è quello di un reticolo di ioni positivi, immersi in un mare di elettroni che sono liberi di muoversi in tutto il cristallo. Questa nube negativa (**gas di Fermi**) circonda e trattiene gli ioni positivi realizzando il legame tra gli atomi. Gli elettroni mobili sono quelli che occupano gli orbitali di valenza e nel caso dei metalli transizionali possono essere anche elettroni di tipo d ed f. L'elevata conducibilità elettrica e termica dei metalli è dovuta a questi elettroni che possono migrare facilmente da una parte all'altra del solido sotto l'azione di un campo elettrico o di un gradiente di temperatura. L'aumento della resistenza elettrica di un metallo al crescere della temperatura è giustificata dal rallentamento del flusso degli elettroni a causa dell'aumento dell'intensità delle vibrazioni degli ioni positivi attorno alle loro posizioni di equilibrio nel reticolo cristallino.

I metalli sono opachi, anche in spessori molto sottili, perché gli elettroni "liberi" assorbono le radiazioni visibili incidenti ed

hanno un alto potere riflettente; gli elettroni eccitati, infatti, riemettono l'energia luminosa assorbita ricadendo a livelli energetici più bassi.



Enrico Fermi
(1901 - 1954)

La malleabilità e la duttilità dei metalli è dovuta al fatto che i piani reticolari costituiti tutti da ioni positivi possono scorrere facilmente l'uno sull'altro, senza che venga modificata la loro struttura cristallina. Invece nei cristalli a struttura ionica, la presenza di ioni di segno opposto impedisce lo slittamento dei piani reticolari poiché lo spostamento delle particelle comporta la comparsa di forti forze repulsive che provocano la frattura del cristallo. Nella Figura 5.40 è mostrato l'effetto di una deformazione meccanica nel caso di un metallo e di un cristallo ionico.

Tutti i metalli presentano strutture cristalline molto compatte nelle quali un atomo centrale è circondato da otto o dodici atomi immediatamente vicini. Poiché i metalli possiedono pochi elettroni esterni, non è concepibile pensare che un atomo possa formare otto o addirittura dodici legami covalenti con tutti gli atomi adiacenti. D'altro canto bisogna escludere l'esistenza di legami di tipo ionico poiché gli atomi del metallo sono tutti uguali tra di loro.

Le caratteristiche dei metalli possono essere spiegate con la teoria degli orbitali molecolari che considera il cristallo metallico come una molecola gigante nella quale gli orbitali molecolari, ottenuti dalla combinazione lineare degli orbitali atomici, sono estesi a tutti gli atomi del cristallo. Ciò implica ovviamente un'elevata mobilità degli elettroni su scala macroscopica.

Supponiamo di costruire gli orbitali molecolari di un metallo costituito da N atomi uguali. Nella Figura 5.41 è mostrato lo sviluppo successivo degli orbitali

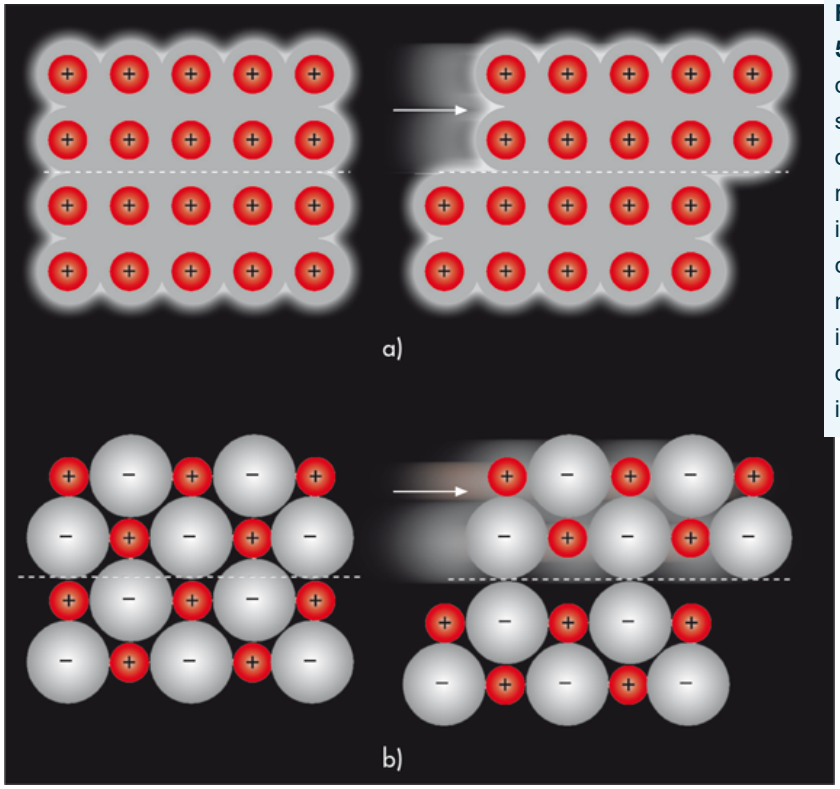


FIGURA 5.40 Effetto dello slittamento dei piani reticolari: a) in un cristallo metallico, b) in un cristallo ionico.

molecolari che si ottengono per combinazione lineare di orbitali atomici di uguale energia degli atomi isolati, al crescere del numero di atomi del metallo. Si formano tanti orbitali molecolari quanti sono gli orbitali atomici di partenza, per cui da due orbitali di 2 atomi si formano un orbitale di legame ed uno di antilegame, da tre orbitali di 3 atomi si formano tre orbitali ad energie differenti, e così via. Con l'aumentare del numero di atomi la distanza tra i livelli energetici degli orbitali diventa sempre più piccola, per cui se N è molto grande si ottiene una **banda di energia** praticamente continua.

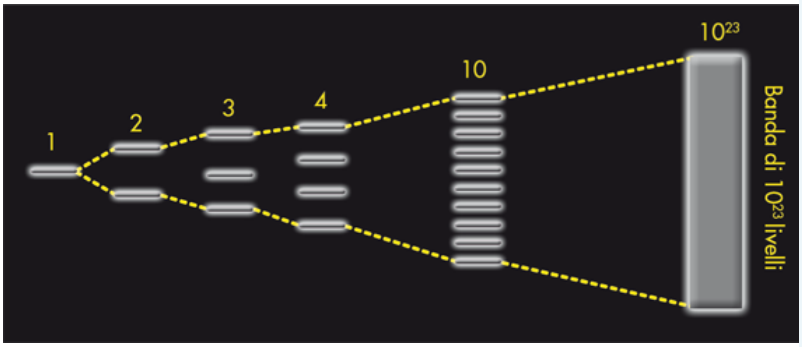


FIGURA 5.41 Separazione dei livelli energetici degli orbitali molecolari al crescere del numero

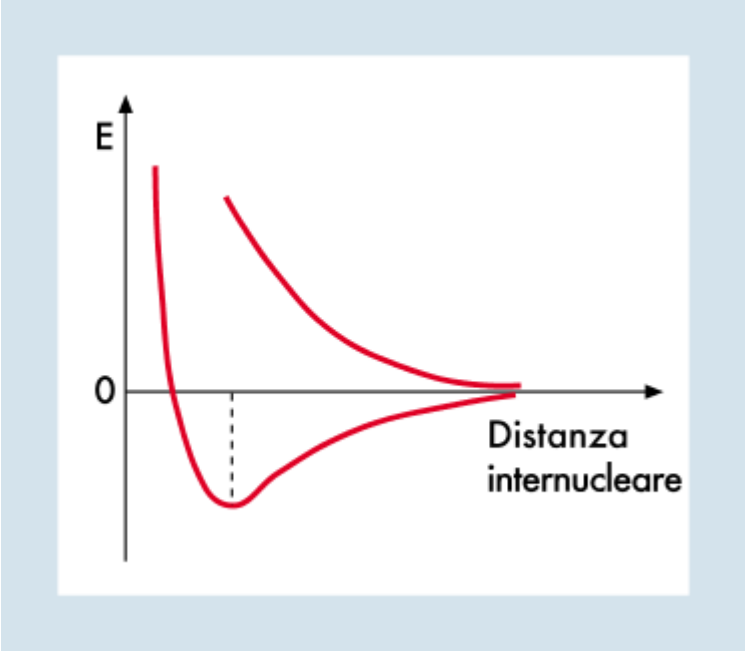


FIGURA 5.42 Energia di una molecola Li_2, in funzione della distanza internucleare.

Ad ogni orbitale atomico del singolo atomo isolato corrisponde una banda di energia nel cristallo. Per capire come nasce una struttura a bande, possiamo immaginare di avere N atomi di litio a distanza infinita e di avvicinarli via via per formare delle ipotetiche molecole poliatomiche. Per distanze molto grandi non vi sono interazioni tra gli atomi e i livelli energetici corrispondono a quelli degli orbitali degli atomi isolati. Quando le distanze

interatomiche diminuiscono, si formano tanti livelli energetici quanti sono gli atomi che costituiscono la molecola.
La Figura 5.42 mostra la variazione dell'energia potenziale per gli orbitali 1s, nel caso della molecola Li_2. Se consideriamo invece una molecola Li_6, ogni livello energetico dovrebbe dividersi in sei livelli, come illustrato nella Figura 5.43.
La Figura 5.43 si riferisce agli orbitali 1s e 2s. La separazione dei livelli degli orbitali 2s avviene ad una distanza maggiore di quella degli orbitali 1s poiché gli elettroni che occupano gli orbitali 2s si trovano in media ad una distanza dal nucleo maggiore di quella degli elettroni che occupano gli orbitali 1s. Nel caso di una molecola molto grande costituita da N atomi (Figura 5.44), l'interazione dei livelli energetici porta alla formazione di bande energetiche la cui ampiezza cresce all'aumentare dell'interazione tra gli atomi.

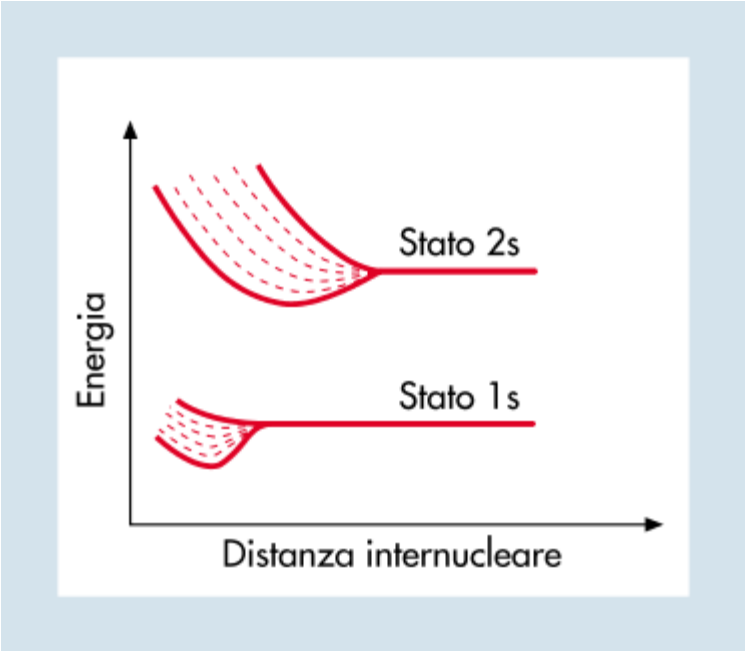


FIGURA 5.43 Livelli energetici nella molecola Li_6, in funzione della distanza internucleare.

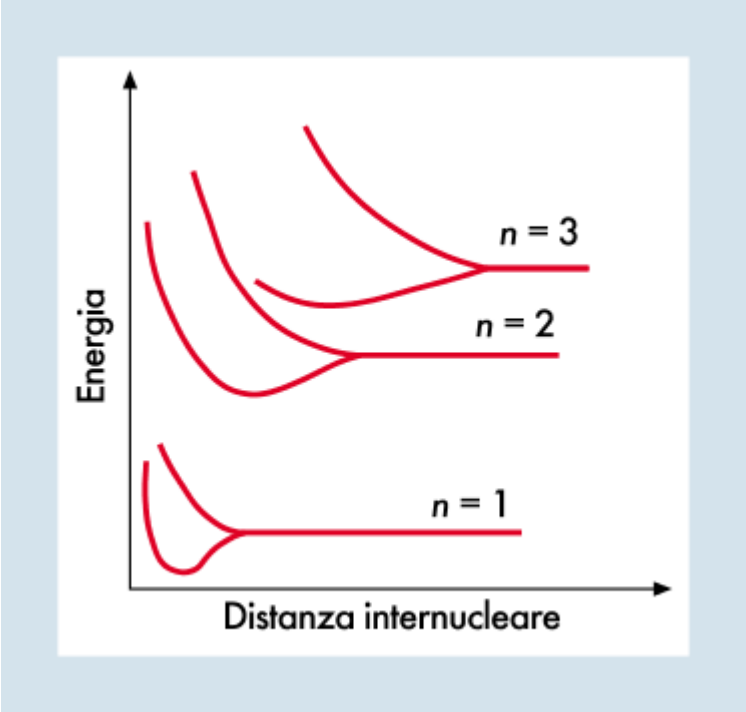


FIGURA 5.44 Rappresentazione schematica delle bande di energia del litio metallico.

La larghezza delle varie bande e la separazione tra una banda e l'altra dipendono dalla distanza internucleare di equilibrio tra gli atomi adiacenti. Se le energie dei livelli energetici degli atomi isolati non sono molto diverse tra di loro, al diminuire della distanza internucleare il progressivo allargamento delle bande può portare alla loro sovrapposizione. Nella Figura 5.45 è mostrata la successione delle bande di energia del sodio metallico: la linea tratteggiata indica la distanza alla quale si trovano gli atomi nel reticolo cristallino (r_0 = 370 pm). A questa distanza le bande relative agli orbitali 3s e 3p sono parzialmente sovrapposte, mentre gli orbitali 1s, 2s e 2p mantengono ancora le caratteristiche che avevano negli atomi isolati. Se gli atomi fossero ulteriormente avvicinati, anche questi orbitali ad energie meno elevate si separerebbero in bande.

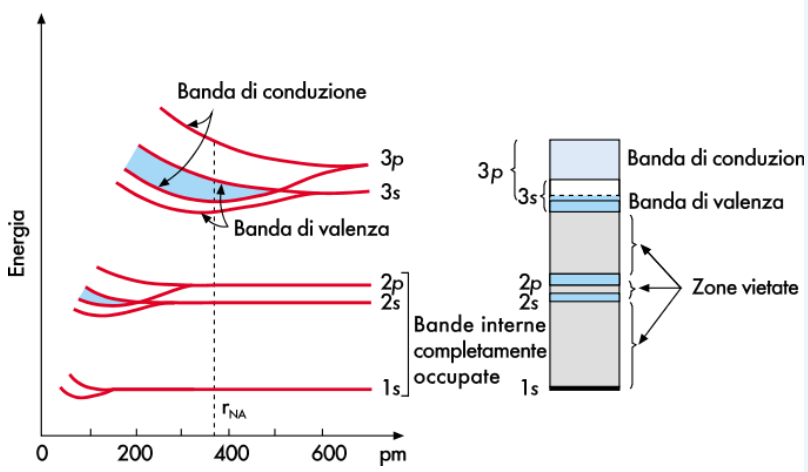


FIGURA 5.45 Bande di energia del sodio metallico (a destra è rappresentata la successione delle varie bande alla distanza

Gli elettroni si distribuiscono negli orbitali secondo valori di energia crescente. Tra le diverse bande esistono delle regioni nelle quali non sono presenti livelli energetici e che non possono quindi essere occupate da elettroni. Nel caso del sodio, avente configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, gli elettroni più interni occupano gli orbitali 1s, 2s e 2p che rimangono praticamente inalterati e costituiscono delle bande interne molto strette. Gli elettroni di valenza 3s riempiono la banda 3s in maniera parziale poiché, in base al principio di Pauli, se nel cristallo sono presenti N atomi di sodio, gli N elettroni 3s occuperanno N/2 livelli energetici.

La banda energetica più esterna riempita da elettroni prende il nome di **banda di valenza**. Bisogna notare che gli elettroni che occupano le bande più interne sono localizzati sui singoli atomi del metallo, mentre gli elettroni che occupano la banda di valenza sono delocalizzati su tutto il reticolo cristallino.

5.5.1 Conduttori, isolanti e semiconduttori

Il **modello a bande** sviluppato per i metalli può essere applicato a tutti i solidi cristallini e permette di stabilire se una determinata sostanza è un **conduttore** oppure è un **isolante** (vedi Figura 5.46). Le proprietà di un solido sono infatti determinate dalla differenza di energia tra le diverse bande e dalla distribuzione degli elettroni che vi sono contenuti.

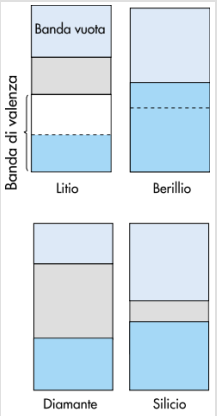


FIGURA 5.46 Rappresentazione schematica delle bande di energia di alcuni solidi.

I metalli hanno relativamente pochi elettroni di valenza che occupano i livelli più bassi della banda più esterna. Nel litio, che possiede un solo elettrone 2s per atomo, gli elettroni riempiono solo metà della banda di valenza per cui, a temperature ordinarie, l'energia termica è sufficiente perché gli elettroni si trasferiscano su livelli di energia più alta. Se si applica un campo elettrico collegando le due estremità del metallo ai poli di una batteria, questi elettroni, essendo liberi di muoversi, daranno luogo ad un flusso di corrente.

Nel caso del berillio, che possiede due elettroni 2s per atomo, la banda di valenza è piena ma si sovrappone con la banda ad energia superiore, per cui gli elettroni sono ancora liberi di muoversi grazie alla banda vuota che fornisce i livelli energetici necessari per assicurare la conduzione.

Nei solidi ionici e covalenti la banda di valenza è completamente piena, ma è separata da un grande intervallo di energia dalla banda successiva che è completamente vuota. In questa situazione nessun elettrone è libero di muoversi anche se si applicano campi elettrici molto intensi, per cui il solido è un **isolante**. Se l'intervallo di energia proibita non è molto grande, per eccitazione

termica alcuni elettroni possono passare nella banda energetica vuota e il materiale si comporta come un debole conduttore, o **semiconduttore**. Il numero di elettroni che passano nella banda superiore cresce con la temperatura e ciò spiega perché, contrariamente ai metalli, la conducibilità dei semiconduttori aumenta con la temperatura.

I metalli sono quindi dei conduttori elettronici poiché possiedono bande di valenza parzialmente piene, come il litio, o bande vuote sovrapposte a bande di valenza completamente piene, come il berillio o il magnesio. Invece il diamante è un isolante poiché presenta un intervallo di energia proibita (**band gap)** piuttosto elevato, mentre il silicio è un tipico semiconduttore. Per misurare il band gap di un solido si usa come unità di energia l'**elettronvolt (eV)**, che corrisponde all'energia acquistata da un elettrone che si muove sotto la differenza di potenziale di 1 volt ($1eV = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J). Il band gap del diamante è circa 6 eV, mentre quello del silicio è 1,1 eV.

La banda vuota che permette il movimento degli elettroni prende il nome di **banda di conduzione**. Nei cosiddetti **semiconduttori intrinseci**, allo zero assoluto la banda di valenza è completamente riempita di elettroni mentre la banda di conduzione è vuota.

Il passaggio di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione può avvenire sia per riscaldamento (**termoconduzione**) sia per effetto di una radiazione di appropriata frequenza (**fotoconduzione**). Come mostrato nella Figura 5.47, ogni elettrone che passa nella banda di conduzione comporta l'introduzione di una carica

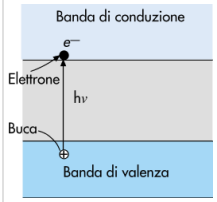


FIGURA 5.47 Creazione della coppia buca–elettrone in un semiconduttore.

positiva (detta **lacuna** o **buca**) nella banda di valenza.

La conducibilità elettrica di un semiconduttore intrinseco è dovuta quindi al contributo di due diversi portatori di carica, gli elettroni nella banda di conduzione e le buche nella banda di valenza. Sotto l'effetto di un campo elettrico buche ed elettroni migreranno in direzioni opposte, sebbene il movimento delle buche sia apparente poiché in realtà le loro posizioni vengono continuamente occupate dagli elettroni vicini che lasciano a loro volta una carica positiva, come mostrato nella Figura 5.48.

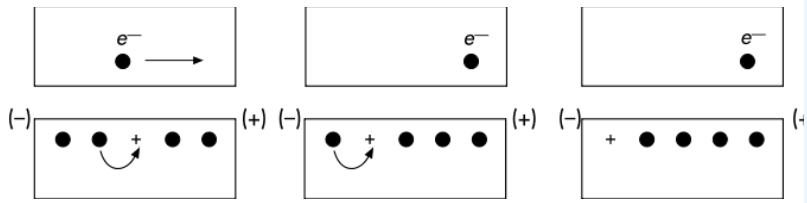
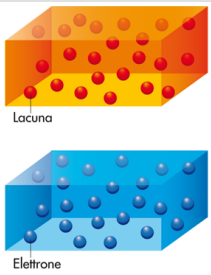


FIGURA 5.48 Movimento di cariche in un semicondut

La conducibilità di un semiconduttore intrinseco è intermedia tra quella di un isolante e quella di un conduttore. La conducibilità tuttavia può essere notevolmente aumentata per aggiunta di piccolissime quantità di elementi estranei che vengono chiamati **droganti**. In questo caso il semiconduttore viene chiamato **estrinseco** e l'aggiunta di atomi diversi nel reticolo cristallino (**drogaggio**) rende disponibili elettroni nella banda di conduzione o buche nella banda di valenza.



Semiconduttori estrinseci di tipo p e di tipo n.

Elementi del IV gruppo B, come il silicio o il germanio, possono essere trasformati in semiconduttori estrinseci per drogaggio con elementi del gruppo III B o V B del sistema periodico. Per

esempio, se aggiungiamo alcune parti per milione (ppm) di arsenico al silicio fuso, gli atomi As si sostituiranno ad atomi Si nel reticolo cristallino. Poiché un atomo di arsenico possiede un elettrone in più di un atomo di silicio, quattro elettroni verranno impegnati per formare quattro legami covalenti con gli atomi di silicio mentre il quinto elettrone resterà libero di muoversi nel cristallo. Gli atomi di qualsiasi impurezza, come l'arsenico, che forniscono elettroni di conduzione sono chiamati **donatori**. Come mostrato nella Figura 5.49b l'introduzione di atomi droganti capaci di donare elettroni produce un livello energetico discreto (**livello donatore**) vicino a quello della banda di conduzione nella quale possono facilmente passare degli elettroni. I materiali che conducono con questo meccanismo sono chiamati **semiconduttori di tipo n**, per indicare che la corrente è il risultato del movimento di cariche **negative**.

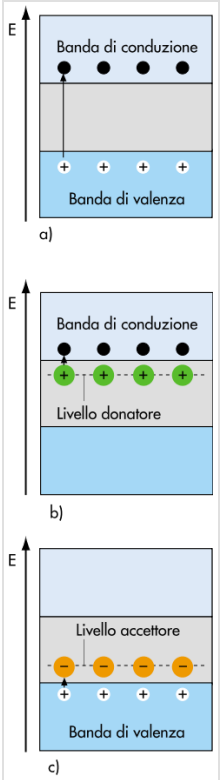


FIGURA 5.49 Schema a bande nei semiconduttori: a) intrinseco, b) di tipo n, c) di tipo p.

Se nel cristallo di silicio vengono introdotti atomi di gallio che possiedono tre soli elettroni esterni, gli atomi di Ga occuperanno il posto di atomi di Si e uno dei quattro legami Ga – Si avrà un elettrone in meno. Questa situazione corrisponde alla creazione di buche nella banda di valenza e un semiconduttore così drogato viene chiamato **semiconduttore di tipo p**, poiché la corrente è dovuta al movimento di cariche **positive**. Gli atomi di impurezze, come il gallio, vengono chiamati **accettori** poiché la loro presenza crea un livello energetico (**livello accettore**) vicino alla

banda di valenza dalla quale possono facilmente trasferirsi elettroni (Figura 5.49c).
Nei semiconduttori di tipo n i portatori di carica maggioritari saranno gli elettroni, mentre in quelli di tipo p le lacune.
La conducibilità di un semiconduttore estrinseco può essere accuratamente controllata dosando opportunamente la concentrazione dei droganti.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

5.6 Interazioni deboli

5.6.1 Legame a idrogeno

Il **punto di fusione** e il **punto di ebollizione** di una sostanza rappresentano rispettivamente le temperature alle quali il solido fonde e il liquido bolle alla pressione di 1 atmosfera. I valori di queste grandezze sono strettamente legati alle forze di attrazione tra le particelle: per esempio i composti ionici presentano punti di fusione molto elevati a causa delle forti interazioni elettrostatiche tra ioni di carica opposta, mentre le sostanze molecolari hanno generalmente bassi punti di ebollizione.

Nella Figura 5.50 è mostrato l'andamento delle variazioni di tali temperature per i composti formati dall'idrogeno con gli elementi non metallici del blocco p del sistema periodico.

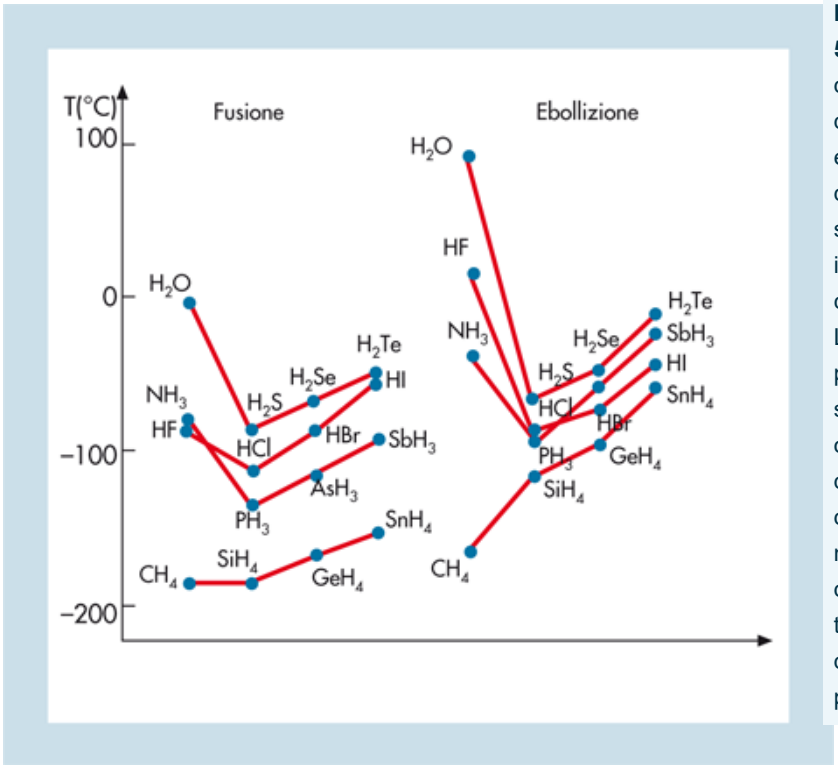


FIGURA 5.50 Punti di fusione e di ebollizione di alcune serie di idruri covalenti. La posizione sulla scala orizzontale dipende dall'appartenenza dell'elemento ad un dato periodo.

Come si può osservare, i punti di fusione e di ebollizione degli idruri degli elementi dello stesso gruppo aumentano abbastanza regolarmente all'aumentare delle dimensioni molecolari, con l'eccezione degli idruri degli elementi più elettronegativi cioè HF, H_2O ed NH_3. Queste tre sostanze presentano punti di fusione e di ebollizione più elevati a causa dell'esistenza di un particolare tipo di interazione tra le molecole, che prende il nome di **legame a idrogeno**. Questo legame si forma quando un atomo di idrogeno è legato ad atomi di piccole dimensioni e molto elettronegativi come N, O e F .

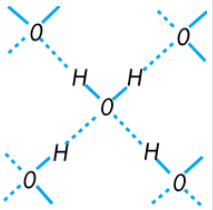


FIGURA 5.51 Legami a idrogeno tra molecole d'acqua nel ghiaccio.

Se consideriamo per esempio la molecola H_2O, i legami O–H sono fortemente polarizzati, per cui la parziale carica positiva presente

su ogni atomo di idrogeno è in grado di interagire con la parziale carica negativa dell'atomo di ossigeno di un'altra molecola. Poiché l'atomo di idrogeno è molto piccolo, la sua parziale densità di carica (carica/volume) è molto alta e pertanto si realizza una forte interazione.

Come mostrato nella Figura 5.51, ogni singolo atomo di H risulta contemporaneamente legato a due atomi di ossigeno distinti. Il legame a idrogeno è molto più debole di un normale legame covalente e per differenziarlo si indica graficamente con dei trattini (-----). La distanza tra gli atomi di H e O uniti da un legame a idrogeno (184 pm) è molto più grande della distanza tra gli stessi atomi uniti da un legame covalente (101 pm).

Nel ghiaccio l'atomo di ossigeno di ciascuna molecola è circondato tetraedricamente da due coppie di atomi di idrogeno. La Figura 5.52 mostra la struttura cristallina del ghiaccio con le molecole d'acqua ordinate secondo una configurazione tridimensionale che presenta cavità esagonali vuote.

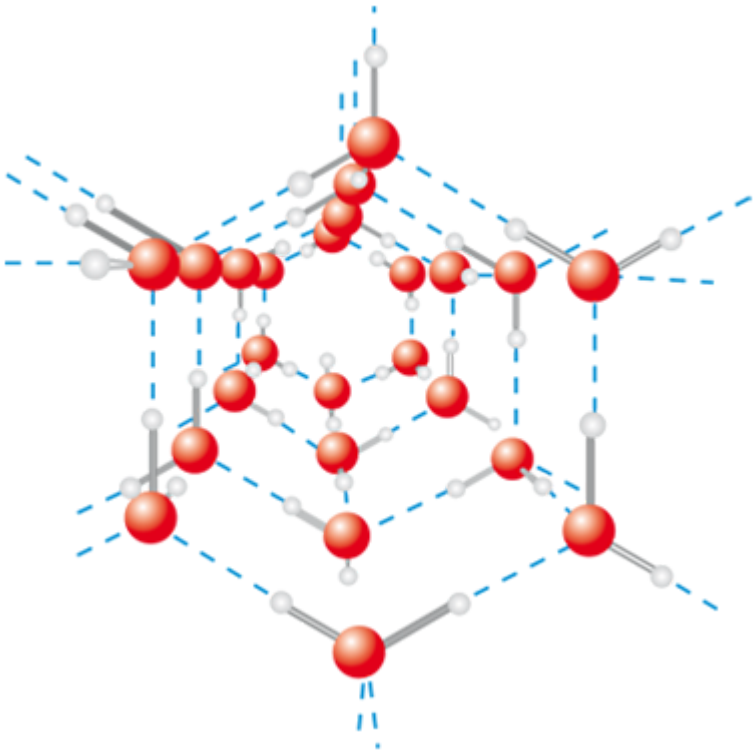
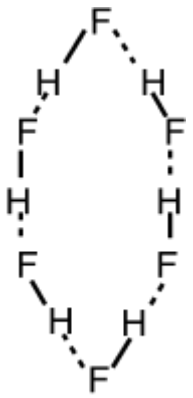


FIGURA 5.52 Struttura cristallina del ghiaccio.

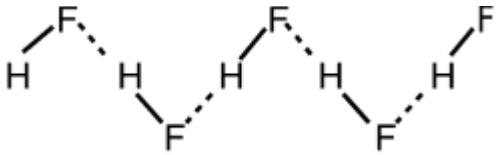
A causa della sua struttura aperta, la densità del ghiaccio è minore della densità dell'acqua liquida per cui il ghiaccio galleggia sull'acqua. Questo comportamento è piuttosto raro perché i liquidi normalmente, quando solidificano, diminuiscono di volume.

Il processo di fusione comporta la rottura di un certo numero di legami a idrogeno e ciò ha come conseguenza una diminuzione del volume e quindi un aumento della densità dell'acqua. Al crescere della temperatura l'aumento di volume dovuto all'agitazione termica contrasta l'effetto della rottura progressiva dei legami a idrogeno, per cui la densità dell'acqua raggiunge un valore massimo alla temperatura di circa 4°C. A temperatura ambiente nell'H_2O liquida è ancora presente circa la metà dei legami a idrogeno esistenti nel ghiaccio.

L'energia dei legami a idrogeno è in genere compresa tra 10 e 40 kJ • mol^{-1}. Per rompere tutti i legami a idrogeno di una mole di H_2O liquida occorrono 20 kJ mentre l'energia di un legame covalente O–H è pari a 464 kJ • mol^{-1}.
Nel fluoruro di idrogeno gassoso molte molecole sono unite in strutture cicliche del tipo $(HF)_6$, nelle quali un atomo di H agisce da ponte tra due atomi di F:

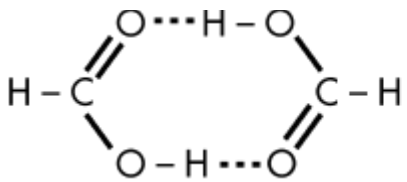


Nel fluoruro di idrogeno liquido sono invece presenti catene a zig–zag di molecole HF unite da legami a idrogeno:



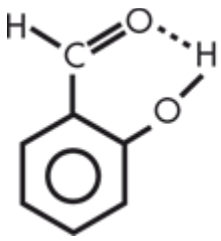
I punti di ebollizione e di fusione dell'acqua sono sensibilmente più elevati di quelli del fluoruro di idrogeno (vedi Figura 5.50), anche se l'energia del legame a idrogeno in HF (28 kJ • mol^{-1}) è maggiore di quella dell'H_2O. Ciò è dovuto al fatto che ogni molecola di H_2O può formare quattro legami a idrogeno, mentre ogni molecola di HF ne può formare soltanto due.

I legami a idrogeno possono essere **intermolecolari** o **intramolecolari**. In particolare, i legami a idrogeno intermolecolari possono essere estesi a molte molecole, come nel caso del ghiaccio (Figura 5.52), o essere limitati a due molecole che formano dei dimeri (molecole doppie), come avviene per molti acidi organici carbossilici:



dimero dell'acido formico

Nei legami a idrogeno intramolecolari invece l'idrogeno è legato a due atomi della stessa molecola:



2–idrossibenzaldeide

5.6.2 Forze di van der Waals

Sia il legame ionico sia quello covalente sono dei legami molto forti che si esplicano rispettivamente tra ioni di segno opposto in un reticolo cristallino o tra i vari atomi presenti in una molecola discreta. Questi legami comportano in genere energie di legame dell'ordine delle centinaia di kJ • mol^{-1}.

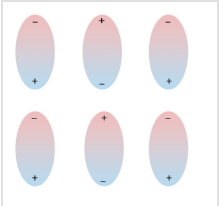


FIGURA 5.53 Interazioni dipolo permanente–dipolo permanente.

Esistono dei legami molto più deboli che tengono uniti tra di loro gli atomi e le molecole delle sostanze covalenti e sono responsabili dell'esistenza di queste

sostanze allo stato liquido e allo stato solido. Questi legami deboli derivano da interazioni di natura elettrostatica che vengono chiamate genericamente **forze di van der Waals** e possono essere distinti come: (a) interazioni dipolo permanente–dipolo permanente, (b) interazioni dipolo permanente–dipolo indotto, (c) interazioni dipolo istantaneo–dipolo indotto.

Le **interazioni dipolo permanente–dipolo permanente** sono quelle che si manifestano tra i dipoli permanenti delle molecole polari. Come mostrato nella Figura 5.53, in una sostanza polare, le molecole tendono a orientarsi con l'estremità positiva di un dipolo rivolta verso le estremità negative dei dipoli circostanti e viceversa.

Il campo elettrico prodotto da ogni singolo dipolo induce delle cariche elettriche di segno opposto nelle molecole vicine. Per esempio, in una miscela di molecole polari e molecole non polari, le nuvole elettroniche orginariamente simmetriche delle molecole non polari si deformano a causa della vicinanza dei dipoli permanenti delle molecole polari (Figura 5.54). Queste deformazioni non sono permanenti e le molecole non polari riassumono la loro distribuzione elettronica simmetrica quando la molecole perturbatrici si allontanano. Lo spostamento temporaneo degli elettroni crea un dipolo indotto nella molecola non polare che viene attratta dal dipolo permanente della molecola polare. Questo tipo di **interazione dipolo permanente–dipolo indotto** è presente anche nelle molecole polari.

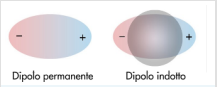


FIGURA 5.54 Interazione dipolo permanente–dipolo indotto (il cerchio grigio indica la nuvola elettronica originariamente simmetrica della molecola apolare).

La facilità secondo la quale è possibile creare un dipolo indotto in un atomo o in una molecola è chiamata **polarizzabilità**. La polarizzabilità aumenta al crescere del numero di elettroni presenti e quindi al crescere del peso molecolare.

Le **interazioni dipolo istantaneo–dipolo indotto** (chiamate pure **forze di dispersione** o **forze di London**) sono il solo tipo di interazioni presenti tra le molecole che non hanno dipoli permanenti. Sono dovute al continuo spostamento degli elettroni attorno ai nuclei atomici che rendono temporaneamente asimmetrica la nuvola elettronica, trasformando ogni molecola in un dipolo istantaneo. Questi dipoli temporanei a loro volta generano dipoli indotti nelle molecole più vicine per cui l'interazione tra i vari dipoli determina complessivamente un effetto attrattivo (Figura 5.55).

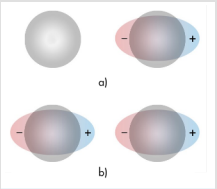


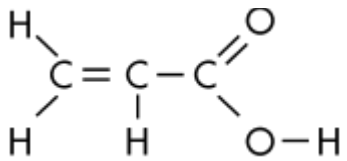
FIGURA 5.55 Interazione dipolo istantaneo–dipolo indotto: a) uno spostamento della carica elettronica produce un dipolo istantaneo, b) il dipolo istantaneo di sinistra produce un dipolo indotto nella molecola di destra.

Le forze di van der Waals dipendono dalla struttura delle singole molecole e la loro intensità diminuisce rapidamente con l'aumentare della distanza. Per molecole molto simmetriche l'energia associata alle attrazioni intermolecolari è dell'ordine di pochi decimi di $kJ \cdot mol^{-1}$.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

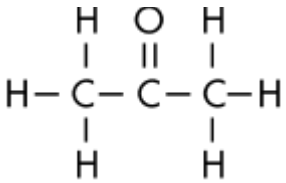
Esercizi e Quesiti

5.1 Determinare il numero di legami σ e π presenti nella seguente molecola:

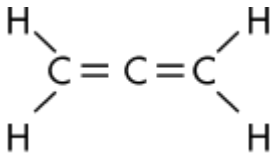


5.2 Indicare l'ibridizzazione dell'atomo centrale nelle seguenti molecole: (a) CCl_4, (b) BeH_2, (c) PH_3, (d) CS_2.

5.3 Indicare l'ibridizzazione dei tre atomi di carbonio presenti nella molecola di acetone (propanone):



5.4 Stabilire se i quattro atomi di idrogeno della seguente molecola giacciono sullo stesso piano:



5.5 Determinare il numero di coppie di legame e di non legame dell'atomo – centrale nelle seguenti molecole e ioni: a) OF_2, b) CO_2, c) ClO_3^- .

5.6 Usando la teoria VSEPR, prevedere la geometria delle seguenti molecole:

a) PCl_5,
b) GeH_4.

5.7 Prevedere la geometria della molecola IF_5.

5.8 Spiegare la differenza tra gli orbitali molecolari σ e π*.

5.9 Applicando la teoria degli orbitali molecolari allo ione NO^+, (a) determinare l'ordine del legame tra N e O, (b) indicare se lo ione è diamagnetico o paramagnetico.

5.10 Determinare l'ordine di legame per O^+_2 e O^-_2 e prevedere quale specie presenta la minore distanza di legame.

5.11 Stabilire in quali dei seguenti composti sono presenti dei legami a idrogeno: a) NH_3, b) CH_4, c) CH_3OH.

5.12 Indicare i tipi di legami deboli presenti nelle seguenti molecole: a) HCl, b) N_2, c) Ar.

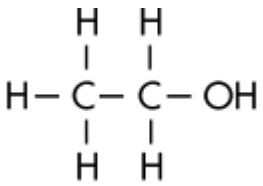
5.13 Applicando il modello VSEPR, scrivere la struttura più stabile di ClF_3.

5.14 Per il composto dell'esercizio precedente dire che tipo di orbitali ibridi dell'atomo centrale permettono di giustificare la struttura indicata.

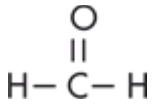
5.15 Stabilire qual è la struttura più stabile per il composto PCl_3, e indicare gli orbitali ibridi del fosforo che permettono di giustificare questa struttura.

5.16 Stabilire il tipo di orbitali ibridi del carbonio nelle seguenti molecole:

a)



b)

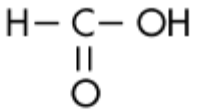


c)

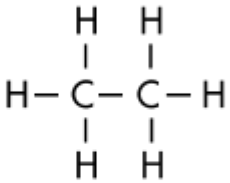
H-C≡N.

5.17 Stabilire il tipo di orbitali ibridi del carbonio nelle seguenti molecole:

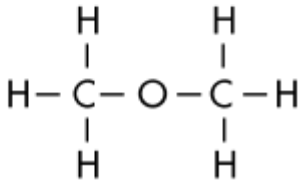
a)



b)



c)



5.18 Facendo reagire SbF_5 con BF_3 si forma una coppia ionica costituita da SbF_6^- e BF_2^+ . Indicare l'ibridizzazione dell'atomo centrale in ciascuna di queste quattro specie.

5.19 Per le molecole SO_3, ClF e Cl_2O, indicare: a) la loro struttura secondo il modello VSEPR; b) disegnare le corrispondenti strutture di Lewis; c) determinare se sono polari o apolari.

5.20 Spiegare perchè CO_2 è una molecola apolare ed SO_2 polare.

5.21 Nella molecola di metano, CH_4, si possono sostituire progressivamente gli atomi di H con atomi di Cl, fino ad ottenere CCl_4. Indicare quali composti sono polari e quali no fra tutti quelli possibili.

5.22 Ordinare le specie O_2, O_2^{+}, O_2^{-} e O_2^{2-} in ordine crescente di distanza di legame.

5.23 Indicare l'ibridizzazione di ogni atomo di C nelle seguenti molecole:

a) $CH_2=CH-CH_3$;

b) $CH_3CH_2CH_3$;

c) $CH_2=C=C=CH_2$.

5.24 Indicare la geometria corrispondente alle seguenti ibridizzazioni:

a) sp^3;

b) d^2sp^3;

c) dsp^2.

5.25 Indicare le ibridizzazioni che permettono di spiegare le geometrie seguenti:

a) tetraedrica;

b) piana triangolare;

c) lineare;

d) piramidale a base quadrata.

5.26 Scrivere le configurazioni e indicare l'ordine di legame nelle seguenti molecole:

a) Br_2;

b) S_2.

5.27 Indicare il tipo di orbitali molecolari che si ottengono per sovrapposizione di:

a) due orbitali s;

b) due orbitali p simmetrici rispetto allo stesso asse;

c) due orbitali p simmetrici rispetto a due assi paralleli;

d) due orbitali p simmetrici rispetto a due assi che sono tra di loro perpendicolari.

5.28 Gli orbitali ibridi sono orbitali atomici o molecolari? Giustificare la risposta.

5.29 Spiegare la necessità dell'introduzione del concetto di delocalizzazione elettronica nella molecola del benzene.

5.30 Ordinare le seguenti molecole secondo la lunghezza crescente del legame C-C presente in esse:

a) benzene;

b) etano;

c) etino;

d) etene.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

6 Numero di ossidazione, nomenclatura e reazioni chimiche

Introduzione

In questo capitolo saranno descritti alcuni argomenti che costituiscono la base del cosiddetto "linguaggio della chimica". Questi argomenti riguardano il **numero di ossidazione (n.o.),** la **nomenclatura**, e le **reazioni chimiche**.
Il concetto di n.o. è molto importante per sé e per l'uso che se ne fa nelle reazioni chimiche; in questo capitolo illustreremo l'uso formale del n.o**.** nel loro bilanciamento.
Le reazioni rappresentano con linguaggio chimico le trasformazioni della materia, la cui comprensione è l'oggetto principale della chimica.
Le regole fondamentali della nomenclatura sono dettate da un organismo internazionale chiamato "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC), anche se bisogna notare che molti composti sono ancora noti con i nomi tradizionali. In questo libro useremo generalmente la nomenclatura IUPAC con alcune eccezioni (per esempio, l'acqua e l'ammoniaca) quando il nome tradizionale non dà luogo ad ambiguità.

Inizieremo la trattazione a partire dal concetto di n.o. che è di fondamentale importanza anche per la comprensione della nomenclatura IUPAC.

6.1 Il numero di ossidazione: concetto ed uso

In passato, la capacità di un certo elemento di reagire formando composti veniva generalmente chiamata "valenza", determinata considerando il numero di legami che esso poteva formare con atomi di idrogeno. Per esempio, l'ossigeno nell'H_2O si diceva che avesse valenza due, mentre all'idrogeno si attribuiva valenza uno. Il concetto di valenza non si usa più ed al suo posto è subentrato il concetto di **numero di ossidazione** (n.o.) che è legato alla struttura elettronica della specie considerata.

Il numero di ossidazione di ogni elemento è positivo quando quest'ultimo ha "ceduto" elettroni, è negativo quando ha "acquistato" elettroni, è zero se non ha acquistato né ceduto elettroni.

Bisogna notare però che il n.o. corrisponde ad una reale cessione o ad un acquisto di elettroni solo per quegli elementi che formano composti in cui sono presenti legami ionici, in cui cioè sono presenti ioni.

Nei composti in cui sono presenti legami covalenti, è utile la convenzione di attribuire **il doppietto elettronico** costituente il legame all'elemento **più elettronegativo**. Ogni doppietto

assegnato contribuisce con –1 al numero di ossidazione dell'elemento, ogni doppietto ceduto con +1. Il n.o. non corrisponde in questi casi ad elettroni realmente ceduti o acquistati, ma esso è solo un numero "formale", la cui utilità si comprenderà in seguito quando si parlerà del bilanciamento delle reazioni di ossido–riduzione.

Da questa convenzione e dalla definizione stessa di n.o. si possono ricavare delle regole che permettono di calcolare il n.o. degli elementi nei vari composti.

Riportiamo le più importanti:

– il n.o. dei vari elementi allo stato elementare metallico o molecolare è uguale a zero. Quindi Na, Ca, Ag, Al ecc. o il Cl in Cl_2, il P in P_4, lo S in S_8, l'O in O_2 e O_3, ecc. hanno tutti n.o. uguale a zero;

– il n.o. del F, tranne in F_2, dove è uguale a zero, è sempre uguale a –1;

– il n.o. degli elementi dei gruppi I A e II A è sempre uguale rispettivamente a +1 e +2 tranne quando, come già detto, essi si trovano allo stato elementare metallico;

– il n.o. dell'H, oltre ad essere uguale a zero in H_2, è uguale a +1 quando l'H è legato ad elementi più elettronegativi, come ad es. in HCl ed in H_2O, è uguale invece a –1 quando l'elemento a cui l'H è legato risulta meno elettronegativo, come in NaH ed in CaH_2;

– il n.o. di O, oltre che essere uguale a zero in O_2 ed O_3, è sempre uguale a –2 in tutti gli ossidi e derivati, come ad esempio in Li_2O, BaO, LiOH, $Ba(OH)_2$, Cl_2O, HOCl, ecc., a –1 nei perossidi come ad esempio H_2O_2, BaO_2, ecc., a –1/2 nei superossidi, come per esempio KO_2, NaO_2, ecc. ed infine a +2 in OF_2 (bisogna notare che il F è l'unico elemento che ha elettronegatività più alta dell'O);

– la somma dei n.o. degli elementi che costituiscono un composto neutro è zero, mentre per uno ione è uguale alla sua carica;

– in una reazione chimica, la somma dei n.o. di tutti i partecipanti deve essere necessariamente zero.

Questa ultima regola permette di bilanciare le reazioni dette di ossido–riduzione in cui avvengono processi di acquisto e di cessione di elettroni.

Il fenomeno che riguarda l'acquisto di uno o più elettroni si chiama **riduzione** e comporta una diminuzione del n.o. della specie che si riduce. Il fenomeno invece che comporta la cessione di uno o più elettroni si chiama **ossidazione** ed ha come conseguenza un aumento del n.o. della specie che si ossida. La riduzione e l'ossidazione sono fenomeni che avvengono nello stesso tempo ed il numero degli elettroni acquistati è uguale a quello degli elettroni ceduti.

Per la determinazione dei n.o. vengono di seguito riportati, negli Esempi 6.1 e 6.2 e nell'Inserto 6.1, alcuni casi.

ESEMPIO 6.1

Calcolare il n.o. di N in a) N_2, b) NH_3, c) N_2O, d) NH_2OH e di C in e) CO_2, f) CH_4, g) C_3H_6, h) C_3H_6O.

a) È immediato stabilire che il n.o. di N in N_2 è uguale a zero;

b) tenendo conto dei valori di elettronegatività di N ed H si comprende che il n.o. di H è uguale a +1 e quello di N è uguale a –3;

c) con lo stesso ragionamento si comprende che il n.o. di O è uguale a –2 e quello di N è uguale a +1;

d) posto uguale a x il n.o. di N, sapendo che quello di H è uguale a +1 e quello di O è uguale a –2, si può scrivere la seguente equazione:

$$x + 3 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

da cui x = −1 e quindi in questo composto il n.o. di N è −1;

e) essendo −2 il n.o. di O, nel composto CO_2 il n.o. del C è necessariamente uguale a +4;

f) con ragionamento analogo, essendo il n.o. di H uguale a +1, quello del C in CH_4 è uguale a −4;

g) tenendo conto dei valori di elettronegatività si deduce che il n.o. di H in C_3H_6 è uguale a +1 e quindi quello del C è uguale a −6/3, cioe a −2;

h) posto uguale a x il n.o. del C in C_3H_6O, sapendo che quello di H è +1 e quello di O è −2, possiamo scrivere la seguente equazione:

$$3x + 6 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

da cui x = −4/3, cioè il n.o. del C, in C_3H_6O, è −4/3.
Negli ultimi due casi "g) ed h)", i valori di n.o. calcolati per gli atomi di carbonio sono dei valori medi; infatti, come si vedrà meglio nell'Inserto 6.1, all'interno di una specie che contiene più atomi dello stesso tipo si può verificare che non tutti abbiano lo stesso numero di ossidazione. Per questa ragione può capitare, come nel caso h), che si ottengano valori di n.o. frazionari.

ESEMPIO 6.2

Calcolare i n.o. di S in:
a) H_2S, b) SO_2, c) H_2SO_4, d) Na_2SO_3 e di Fe in: e) FeO, f) Fe_2O_3 g) Fe_3O_4.
a) Il n.o. di H in H_2S è uguale a +1 e di conseguenza quello di S è uguale a −2;
b) in questo composto il n.o. di O è uguale a −2, quindi quello dello S è uguale a +4;
c) posto uguale a x il n.o. dello S, poiché sappiamo che quello di H è uguale a +1 e quello di O è uguale a −2, possiamo scrivere la seguente equazione:

$$2 \bullet (+1) + x + 4 \bullet (-2) = 0$$

da cui x = +6;
d) posto uguale a x il n.o. dello zolfo nel composto Na_2SO_3, ricordando che quello di Na è uguale a +1 e quello di O è uguale a −2, possiamo scrivere:

$$2 \bullet (+1) + x + 3 \bullet (-2) = 0$$

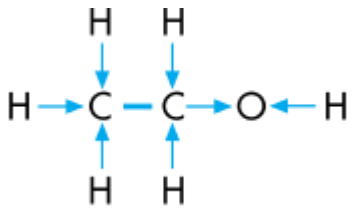
da cui x è uguale a +4 e cioè il n.o. dello S è uguale a +4;
e) ricordando che il n.o. di O è uguale a −2, quello del Fe è uguale a +2;
f) con lo stesso ragionamento ricaviamo che il n.o. del Fe in Fe_2O_3 è uguale a +3;
g) analogamente ricaviamo che il n.o. del Fe in Fe_3O_4 è uguale a +8/3.
In quest'ultimo caso in n.o. del ferro risulta essere frazionario perché esso è un valore medio; infatti due atomi di Fe hanno n.o. = +3 e l'altro ha n.o. = +2.
Quindi n.o.(medio) = 2/3 • (+3) + 1/3 • (+2) = +8/3.

INSERTO 6.1 Determinazione del n.o. mediante attribuzione dei doppietti di legame all'elemento più elettronegativo

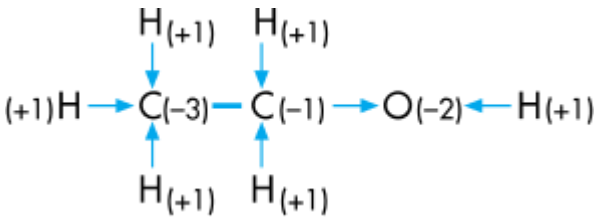
Determiniamo il numero di ossidazione di ciascuno degli elementi costituenti l'etanolo (formula bruta C_2H_6O) seguendo le regole enunciate precedentemente. Essendo il n.o. dell'O uguale a −2 e quello dell'H uguale a +1, posto uguale a x il n.o. del C, si può scrivere la seguente equazione:

$$2x + 6 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

da cui si ricava facilmente x = −2.
Nel caso di composti come l'etanolo in cui sono presenti diversi legami covalenti, è possibile determinare il n.o. di ogni elemento con un procedimento diverso che prevede convenzionalmente l'attribuzione di ogni doppietto di legame all'elemento più elettronegativo. Per far ciò è necessario scrivere la formula di struttura indicando ciascun legame esistente. Inoltre si indica con una freccia rivolta verso l'atomo più elettronegativo l'attribuzione di ogni singolo legame della molecola:



È evidente che il legame tra due atomi uguali (C–C) non viene attribuito a nessuno dei due. I legami tra il C e l'H vengono attribuiti al C che ha elettronegatività maggiore (2,5) di quella dell'H (2,2), i legami tra il C e l'O e tra l'H e l'O vengono attribuiti a quest'ultimo che ha elettronegatività maggiore (3,4) sia dell'H che del C.
Quindi al primo atomo di C vengono attribuiti tre legami ed il suo n.o. risulterà uguale a –3, al secondo atomo di C vengono attribuiti due legami ma poiché un terzo viene ceduto all'O, il suo n.o. risulta uguale a –1. Per quanto riguarda l'O, esso ha n.o. uguale a –2 (due legami attribuiti) ed infine ognuno dei sei atomi di H ha n.o. uguale a +1 (un legame ceduto).
Nella formula scritta sotto viene rappresentata la molecola scrivendo accanto ad ogni atomo il corrispondente n.o.:



Si può notare che la somma dei n.o. è uguale a zero poiché la molecola è neutra e che i due atomi di C hanno n.o. diversi (ciò indica un intorno chimico diverso).
Bisogna però notare che, ai fini del bilanciamento di una ipotetica reazione redox in cui sarebbe coinvolto l'etanolo, a ciascun atomo di C dovrebbe essere attribuito un n.o. medio uguale a –2, media aritmetica di –3 e –1.
In conclusione è ovvio che in questo caso, applicando le regole note, si giunge più velocemente alla determinazione del n.o. (medio) dei vari elementi; talvolta però il procedimento della attribuzione dei doppietti di legame all'elemento più elettronegativo può rivelarsi utile per molecole complesse di cui, però, si conosce la struttura.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

6.2 Nomenclatura: generalità

È chiaro che quando si ha a che fare con un composto è necessario dare ad esso un nome e rappresentarne la composizione atomica (**formula**). Questo problema è antico e molte discussioni e compromessi sono stati fatti fra i chimici nel corso degli anni, ma è fuori dagli scopi di questo volume riportare in dettaglio l'evoluzione storica della nomenclatura. Come detto, già da diversi anni un organismo internazionale, la IUPAC, suggerisce di utilizzare delle regole mediante le quali una certa formula ed un certo nome risultino comprensibili in tutto il mondo. Però esistono ancora alcuni nomi tradizionali che in questo libro verranno presi in considerazione solo quando il loro uso non darà luogo ad equivoci. Le regole IUPAC privilegiano la composizione del composto, mentre le regole da cui hanno origine i nomi tradizionali tengono principalmente conto della funzione che esso esplica.

I composti più semplici, chiamati **binari,** sono formati da due elementi che possono essere **metallici** e **non metallici** (vedi Capitolo 3). Esistono, ovviamente, anche composti **ternari**, **quaternari** ecc., formati da tre, quattro o più elementi diversi. Bisogna notare che le regole IUPAC per i composti più complicati derivano da quelle usate per i composti meno complicati come per esempio quelli binari.

6.2.1 Alcune regole IUPAC e d'uso per i composti binari

Nello scrivere la formula di un composto binario, formato da un metallo e da un non metallo, la IUPAC suggerisce di scrivere per primo il simbolo del metallo. Se il composto binario è formato da due non metalli, si scrive per primo quello che ha **una minore elettronegatività** con qualche eccezione, come per esempio per i composti formati da azoto ed idrogeno o da carbonio ed idrogeno.
Per quanto riguarda il nome, la IUPAC suggerisce di mettere il suffisso –**uro** alla radice del nome del non metallo seguito dal nome del metallo inalterato. Per esempio, il composto formato da **litio** e **iodio** ha formula **LiI** e si chiama iod–**uro** di litio.
I composti binari, in cui è presente l'ossigeno, si chiamano **ossidi** se l'ossigeno ha n.o.= –2 o **perossidi** se l'ossigeno ha n.o.= –1; per esempio, il composto **BaO** si chiama **ossido** di bario, mentre il composto $\mathbf{BaO_2}$ si chiama **perossido** di bario.
Nel caso di due n.o. possibili, è evidente che si possono formare due composti binari. Per esempio il Tl (n.o. +1, +3) formerà con lo iodio i seguenti composti: TlI e TlI_3.
Per distinguere uno dall'altro questo tipo di composti, la IUPAC suggerisce di adoperare opportunamente i prefissi **mono** (che solitamente si omette), **bi(o di)**, **tri**, **tetra** ecc., a secondo del numero di atomi legati all'elemento. Quindi TlI e TlI_3 si potranno chiamare rispettivamente (mono–)ioduro di tallio e tri–ioduro di tallio. In alternativa si può usare **la notazione di Stock**, che consiste nell'indicare i n.o. tra parentesi con numeri romani. Secondo questa notazione i composti si chiameranno ioduro di tallio(I) e ioduro di tallio(III), osservando che il n.o. del tallio è +1 in TlI e +3 in TlI_3.
Nell'uso comune (non IUPAC), quando si hanno due composti in cui uno stesso elemento possiede n.o. diversi, il nome di quello

che contiene l'elemento a n.o. più basso viene individuato aggiungendo alla sua radice il suffisso **–oso**, mentre quello formato dall'elemento con n.o. più alto, aggiungendo il suffisso **–ico**. Ad esempio TlI e TlI_3 possono essere chiamati ioduro **talloso** e ioduro **tallico**, rispettivamente.
Nel caso di un elemento presente con quattro n.o. diversi, il composto in cui il n.o. è il più basso si distingue con il prefisso **ipo–** ed il suffisso **–oso**, quelli intermedi con i suffissi **–oso** ed **–ico** (il suffisso –oso viene usato per quello tra i due in cui l'elemento compare con il numero di ossidazione più basso), e quello con n.o. più alto con il prefisso **per–** ed il suffisso **–ico**.
Alcuni composti per i quali viene applicato quanto detto vengono riportati nella Tabella 6.1.

6.2.2 Regole IUPAC e d'uso per gli ioni e per i sali

Altre regole IUPAC riguardano i **cationi** e gli **anioni**. Per quanto riguarda i **cationi monoatomici**, la IUPAC suggerisce di chiamarli semplicemente ione di ...., mettendo il nome dell'elemento al posto dei puntini. Li^+, per esempio, si chiama **ione di litio**. Spesso però si omette il "di" e Li^+ si chiamerà semplicemente ione litio.
Per quanto riguarda elementi come ad esempio il tallio che possono formare due ioni a n.o. diversi (Tl^+ e Tl^{3+}), la IUPAC suggerisce di usare la notazione di Stock e quindi questi si chiameranno rispettivamente ione tallio(I) e ione tallio(III).
Secondo l'uso comune i due ioni si distinguono per il suffisso –oso ed –ico e cioè i due ioni Tl^+ e Tl^{3+} si chiameranno

rispettivamente ione talloso e ione tallico.
Per quanto riguarda la nomenclatura dei **cationi poliatomici**, in questo libro non verranno riportate le regole per i numerosissimi cationi appartenenti alla cosiddetta famiglia degli ioni complessi. Saranno presi in esame solo alcuni particolari cationi come ad esempio PH_4^+ e H_3S^+ ottenuti per addizione di uno ione H^+ (ione di idrogeno) a molecole come PH_3 e H_2S.
Le regole IUPAC suggeriscono di usare il suffisso **–onio** posto dopo la radice del nome dell'elemento presente nella sostanza ed al quale si va a legare lo ione H^+ acquistato. Quindi ad esempio i cationi poliatomici PH_4^+ e H_3S^+ si chiameranno rispettivamente **fosfonio** e **solfonio**.
Osservando la Tabella 6.2 si possono fare alcune precisazioni. Mentre i nomi dei cationi poliatomici 1, 2, 5, e 6 seguono le regole generali IUPAC, ciò non vale per NH_4^+ ed H_3O^+ .

TABELLA 6.1 Alcuni esempi di composti binari, descritti mediante la nomenclatura IUPAC ed i nomi tradizionali o d'uso

Formule	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura tradizionale o d'uso
KCl	cloruro di potassio	
PH_3	triidruro di fosforo o idruro di fosforo (III)	fosfina
NaH	idruro di sodio	
HBr	bromuro di idrogeno	
SiC	carburo di silicio	
MgO	ossido di magnesio	
CO_2	diossido di carbonio	anidride carbonica
SO_2	diossido di zolfo	anidride solforosa
SO_3	triossido di zolfo	anidride solforica
NO	monossido di azoto	
N_2O	ossido di diazoto	protossido di azoto
NO_2	biossido di azoto	ipoazotide
N_2O_3	triossido di diazoto	
N_2O_5	pentaossido di diazoto	
Cl_2O	monossido di dicloro; ossido di cloro (I)	anidride ipoclorosa
Cl_2O_3	triossido di dicloro; ossido di cloro (III)	anidride clorosa
Cl_2O_5	pentaossido di dicloro; ossido di cloro (V)	anidride clorica
Cl_2O_7	eptaossido di dicloro; ossido di cloro (VII)	anidride perclorica
P_4O_6	esaossido di tetrafosforo; ossido di fosforo (III)	anidride fosforosa
P_4O_{10}	decaossido di tetrafosforo; ossido di fosforo (V)	anidride fosforica
FeO	monossido di ferro; ossido di ferro (II)	ossido ferroso
Fe_2O_3	triossido di diferro; ossido di ferro (III)	ossido ferrico

TABELLA 6.2 Alcuni esempi di cationi poliatomici

1	PH_4^+	fosfonio
2	AsH_4^+	arsonio
3	NH_4^+	ammonio o azonio
4	H_3O^+	idrossonio o ossonio
5	H_3Se^+	selenonio
6	H_2F^+	fluoronio

Il nome "ammonio", infatti, deriva dal nome della sostanza NH_3 che si chiama tradizionalmente "ammoniaca". La specie H_3O^+, che è molto importante in chimica, si dovrebbe chiamare "ossonio" seguendo le regole IUPAC. Essa invece viene spesso indicata con il nome "idrossonio".

Per gli **anioni monoatomici** (per es. F^-), alcuni dei quali sono riportati nella Tabella 6.3, le regole IUPAC raccomandano di mettere il suffisso **–uro** alla radice del nome dell'elemento, preceduto dal nome "ione"; quindi lo ione F^- si chiamerà **ione fluoruro**.

TABELLA 6.3 Alcuni esempi di anioni monoatomici

1	H^-	ione idruro
2	I^-	ione ioduro
3	O^{2-}	ione ossido
4	S^{2-}	ione solfuro
5	B^{3-}	ione boruro
6	P^{3-}	ione fosfuro
7	N^{3-}	ione nitruro

TABELLA 6.4 Elenco di ioni poliatomici e di sali nominati con nomi IUPAC e d'uso

Formule	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura d'uso
NO_2^-	i. nitrato (III); i. diossinitrato	i. nitrito
NO_3^-	i. nitrato (V); i. triossinitrato	i. nitrato
SO_3^{2-}	i. solfato (IV); i. triossisolfato	i. solfito
SO_4^{2-}	i. solfato (VI); i. tetraossisolfato	i. solfato
ClO^-	i. clorato (I); i. ossiclorato	i. ipoclorito
ClO_2^-	i. clorato (III); i. diossiclorato	i. clorito
ClO_3^-	i. clorato (V); i. triossiclorato	i. clorato
ClO_4^-	i. clorato (VII); i. tetraossiclorato	i. perclorato
MnO_4^{2-}	i. manganato (VI); i. tetraossimanganato (2–)*	i. manganato
MnO_4^-	i. manganato (VII); i. tetraossimanganato (1–)*	i. permanganato
KNO_2	nitrato (III) di K; diossinitrato di K	nitrito di K
KNO_3	nitrato (V) di K; triossinitrato di K	nitrato di K
K_2S	solfuro di K	solfuro di K
KBr	bromuro di K	bromuro di K
$KAl(SO_4)_2$	solfato (VI) di K ed Al bis–(tetraossisolfato) di K ed Al	solfato doppio di K ed Al o allume di K
$Al_2(SO_3)_3$	solfato (IV) di Al; tris–(triossisolfato) di Al	solfito di Al
$Al_2(SO_4)_3$	solfato (VI) di Al; tris–(tetraossisolfato) di Al	solfato di Al
$Ca(ClO)_2$	clorato (I) di Ca; bis–(clorato) di Ca	ipoclorito di Ca
$Ca(ClO_2)_2$	clorato (III) di Ca; bis–(diossiclorato) di Ca	clorito di Ca
$Ca(ClO_3)_2$	clorato (V) di Ca; bis–(triossiclorato) di Ca	clorato di Ca
$Ca(ClO_4)_2$	clorato (VII) di Ca; bis–(tetraossiclorato) di Ca	perclorato di Ca

*In casi come questi, per distinguere i due anioni si riporta la loro carica (nel caso specifico 2– e 1–)

Un'eccezione a queste regole generali riguarda lo ione O^{2-} che si chiama **ossido.**

Bisogna notare che secondo le regole IUPAC, N^{3-} si dovrebbe chiamare – **azoturo**, nome che viene dato invece all'anione N_3, che deriva formalmente dall'acido azotidrico, HN_3. Lo ione N^{3-} invece si chiama **nitruro** che deriva dal nome inglese dell'azoto "nitrogen". Per gli **anioni poliatomici**, come ad es. NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-} ecc., le regole IUPAC raccomandano di aggiungere il suffisso **–ato** alla radice del nome dell'elemento centrale (N, S,

ecc.), preceduto dal nome “ione”. Si deve inoltre tenere conto del n.o. seguendo la notazione di Stock e anche della composizione, utilizzando opportunamente i suffissi mono (che usualmente si omette), bi, tri, tetra ecc. quando un elemento è presente all’interno dello ione rispettivamente una, due, tre, quattro o più volte. Quindi lo ione NO_3^- si chiama **ione nitrato (V)** o **ione triossinitrato**, lo ione NO_2^- si chiama **ione nitrato (III)** o ione dios **sinitrato**, lo ione SO_4 si chiama **ione solfato (VI)** o **ione tetraossisolfato**.

Lo ione OH^-, che incontreremo spesso nel seguito, prende il nome di **idrossile** o **idrossido** e non ossidrile come viene spesso erroneamente indicato.

Le regole di nomenclatura IUPAC e d’uso degli ioni sono seguite anche per i **sali**, composti formati da uno o più cationi con uno o più anioni. Questi ultimi possono essere monoatomici o poliatomici e solitamente la formula del sale si scrive in modo che il catione preceda l’anione.

La Tabella 6.4 riporta un elenco di cationi, di anioni e di sali indicati con i nomi IUPAC e con quelli d’uso.

6.2.3 Regole IUPAC e d’uso per gli acidi

I concetti di acido e di base (secondo varie teorie) e le proprietà delle sostanze acide e basiche saranno presentati in dettaglio nel Capitolo 16 che è dedicato agli equilibri acido–base o equilibri ionici. Si metterà però in evidenza come gli acidi (o le basi) allo stato puro non esistono come tali, ma possono esplicare la loro

funzione solo in presenza di un'altra sostanza (come ad esempio un solvente) con caratteristiche acido–base opposte.
Le regole IUPAC, che privilegiano di più la composizione, considerano **gli acidi** come **sali di idrogeno**. Le regole d'uso, invece, tengono conto della funzione che queste sostanze esplicano, e quindi nell'uso comune esse manterranno il termine "acido" (termine che la IUPAC accetta di usare ancora in molti casi).
Le regole IUPAC che abbiamo visto per i sali si applicano anche agli acidi. Il composto H_2SO_4 si chiamerà **solfato (VI) di diidrogeno o tetraossisolfato di diidrogeno**, mentre nell'uso comune esso è noto come **acido solforico**.
H_2SO_3, secondo la IUPAC, si chiamerà **solfato (IV) di diidrogeno o triossisolfato di diidrogeno**, mentre nell'uso comune esso è noto come **acido solforoso**.
Secondo la nomenclatura d'uso, il suffisso **–oso** dell'acido si cambia in **–ito** ed il suffisso **–ico** si cambia in **–ato** nei corrispondenti anioni, utilizzando talvolta i prefissi **ipo–** e **per–** nel caso in cui esistono più di due acidi in cui l'elemento centrale ha n.o. diversi. Un esempio di ciò si ha nel caso dell'acido ipocloroso, HClO, cloroso, $HClO_2$, clorico, $HClO_3$, e perclorico, $HClO_4$, in cui il cloro ha n.o. diversi ed i cui anioni sono riportati nella Tabella 6.4.
Oltre agli **ossiacidi (**come ad esempio H_2SO_3, HNO_3 ecc.) per i quali abbiamo riportato sia le regole di nomenclatura IUPAC sia quelle d'uso, esistono gli **idracidi** (come ad esempio HCl, H_2S, ecc.) per i quali valgono le stesse regole IUPAC utilizzate per i composti binari.

Quindi HCl si chiamerà, secondo la IUPAC, **cloruro di idrogeno** mentre nell'uso comune esso è noto come **acido cloridrico**.
H_2S, secondo la IUPAC, si chiamerà **solfuro di diidrogeno**, mentre nell'uso comune esso è noto come **acido solfidrico**.
La IUPAC suggerisce, per gli ossiacidi, di scrivere la formula mettendo in evidenza i legami che vi sono nella struttura. Per esempio HNO_3 si può anche scrivere come $HONO_2$, H_2SO_4 come $(OH)_2SO_2$, HNO_2 come HONO, $HClO_4$ come $HOClO_3$, ecc.
Gli acidi possono essere anche considerati sostanze nelle quali è possibile sostituire l'idrogeno con un metallo con conseguente formazione di composti (**sali**) in cui sono presenti anioni. Per esempio HNO_3 può formare dei compo-– sti in cui è presente l'anione NO_3. Quest'ultimo si chiamerà, secondo la IUPAC, **ione nitrato (V)** o **ione triossinitrato** e, secondo l'uso, **ione nitrato**.
È evidente che acidi come ad esempio H_2SO_4, H_2S ecc. possono formare due tipi di anioni: HSO_4^-, SO_4^{2-} e HS^-, S^{2-}.
La IUPAC, per gli anioni contenenti idrogeno, suggerisce di indicare la sua presenza premettendo il nome di **idrogeno** al nome degli anioni e usando il prefisso mono–, che si può omettere, o di– nel caso in cui siano presenti due atomi di idrogeno con caratteristiche acide.
Quindi l'anione HSO_4^- si chiamerà, secondo la IUPAC, **ione (mono)–idrogeno–solfato (VI)** o **ione (mono)–idrogeno–tetraossisolfato**, lo ione HS^- si – chiamerà **ione idrogeno solfuro** e lo ione H_2PO_4 si chiamerà **ione diidrogeno fosfato (V)** o **ione diidrogeno tetraossifosfato**.

La nomenclatura d'uso, per questi anioni contenenti idrogeno, usa il termine "acido".
Quindi l'anione HSO_4^- si chiamerà, secondo l'uso, **ione solfato acido** e HS^- **ione solfuro acido**.
Questi termini d'uso sono poco raccomandati dalla IUPAC perché ad esempio l'anione HSO_4^- in acqua si comporta da **acido**, mentre l'anione **HS^-** si comporta prevalentemente da **base**, per motivi che capiremo dopo, anche se il nome d'uso prevede per entrambi il termine "acido".
Un'altra caratteristica degli **acidi**, in particolare di quelli **triprotici** (vedi Capitolo 16 per il concetto di "proticità"), è legata al cosiddetto "contenuto d'acqua".
Ad esempio, nella formula H_3PO_4 (secondo la IUPAC: tetraossifosfato di tri–idrogeno o fosfato (V) di triidrogeno, secondo la nomenclatura d'uso: acido fosforico) può considerarsi inglobato un certo numero di molecole di acqua.
Togliendo formalmente una molecola di H_2O da H_3PO_4 si ottiene un altro acido, HPO_3:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

Se si toglie invece una molecola di H_2O da due molecole di H_3PO_4 si ottiene $H_4P_2O_7$:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

Quindi, considerando solo il parametro "contenuto d'acqua", si possono avere tre acidi diversi, cioè H_3PO_4, HPO_3 e $H_4P_2O_7$.
Le regole di nomenclatura IUPAC permettono di distinguere i tre acidi chiamandoli come segue:

H_3PO_4: fosfato (V) di triidrogeno o tetraossifosfato di triidrogeno;
HPO_3: fosfato (V) di idrogeno o triossiifosfato di idrogeno;
$H_4P_2O_7$: difosfato (V) di tetraidrogeno o eptaossidifosfato di tetraidrogeno.
La nomenclatura d'uso utilizza la parola "orto" (che spesso si omette) per l'acido più comune, la parola "meta" per l'acido che si ottiene da una molecola di "acido orto" per sottrazione di una molecola d'acqua, e infine la parola "piro" o "di" per l'acido che si ottiene da due molecole di "acido orto" sempre per sottrazione di una molecola d'acqua.
In particolare gli ossiacidi del P(V) si chiameranno come segue:

H_3PO_4: acido (**orto**)–fosforico;
HPO_3: acido **meta**–fosforico;
$H_4P_2O_7$: acido **piro**–fosforico o acido **di**-fosforico.
Quasi tutti gli elementi reagiscono con l'idrogeno e con l'ossigeno formando dei composti binari che si chiamano rispettivamente **idruri** ed **ossidi**.

6.3 Gli idruri: nomenclatura e proprietà

Gli idruri sono composti binari formati da quasi tutti gli elementi con l'idrogeno. Abbiamo visto studiando il sistema periodico, che gli elementi si dividono in metalli, non metalli e semimetalli, in base alla loro struttura elettronica.

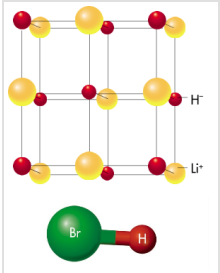
Gli idruri presentano delle proprietà molto diverse a secondo del tipo di elemento al quale l'idrogeno è legato. Infatti, se si considerano gli idruri degli elementi dei gruppi I A e II A, come per esempio KH, il n.o. di H è –1 (H^-), mentre quello di K è +1 (K^+) ed il legame tra K e H è di tipo ionico.

Negli idruri degli elementi dei gruppi VII B e VI B, per esempio HBr, il n.o. dell'idrogeno è +1, mentre quello del bromo è –1 ed in questi composti il legame è covalente.

Questa differenza nel numero di ossidazione dell'idrogeno fa si che, secondo la nomenclatura IUPAC, gli idruri propriamente detti siano solo quelli per i quali l'idrogeno presenta n.o. uguale a (-1). Così KH si chiama **idruro di potassio**. I composti binari nei quali l'idrogeno ha n.o. uguale a (+1) seguono, invece, le regole già viste. Così ad esempio HBr si chiama **bromuro di idrogeno** e non idruro di bromo e H_2S **solfuro di diidrogeno** e non **diidruro di zolfo**.

Per quanto riguarda il comportamento acido–base (vedi Capitolo 16) i due tipi di idruri presentano delle grandi diversità. Infatti, gli idruri formati con elementi "metallici", come ad esempio KH, detti

anche idruri **salini**, hanno in acqua comportamento basico reagendo secondo la seguente reazione:



Idruro di litio (LiH) e bromuro di idrogeno (HBr).

$$KH + H_2O \longrightarrow K^+ + OH^- + H_2$$

in cui KH si comporta da base accettando ioni H^+ da parte dell'H_2O che si comporta da acido con formazione di ioni OH^-. Tale reazione è però anche una reazione di **ossido–riduzione**, come capiremo meglio successivamente, perché l'**idrogeno** (n.o.=-1) in **KH** si ossida a n.o.= 0 in $\mathbf{H_2}$ e uno degli atomi di **idrogeno** (n.o.= +1) presenti nella molecola $\mathbf{H_2O}$ si riduce a n.o.= 0 in $\mathbf{H_2}$.

Foto del bromuro di idrogeno (HBr).

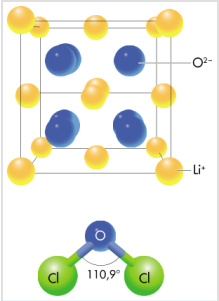
Gli idruri formati con i "non metalli", come ad esempio HBr (bromuro di idrogeno, secondo la IUPAC, o acido bromidrico, secondo la nomenclatura d'uso), si comportano invece in acqua da acidi:

$$HBr + H_2O \longrightarrow Br^- + H_3O^+$$

In questa reazione si può notare il comportamento **acido** di **HBr** che dona ioni H^+ all'acqua. Bisogna osservare inoltre che, confrontando il comportamento che i due tipi di idruri esemplificati da KH e HBr presentano in acqua, soltanto i primi, oltre a dare luogo a reazioni basiche, danno luogo a reazioni di **ossido–riduzione**.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

6.4 Gli ossidi: nomenclatura e proprietà



Ossido di litio (Li_2O) ed ossido di cloro (Cl_2O).

Gli ossidi sono composti binari che l'ossigeno forma con quasi tutti gli elementi. Come abbiamo visto per gli idruri le cui proprietà chimiche sono molto diverse a secondo del tipo di elemento legato all'idrogeno, anche gli ossidi presentano molte diversità che dipendono dalla struttura elettronica degli elementi. Di conseguenza, per razionalizzare, prevedere e capire i comportamenti generali dei singoli ossidi è necessario utilizzare il sistema periodico (Capitolo 3).

Infatti, gli ossidi formati dagli elementi dei gruppi I A e II A (questi gruppi fanno parte dei "metalli": il gruppo I A è detto gruppo dei "metalli alcalini" ed il gruppo II A è detto dei "metalli alcalino–terrosi"), hanno proprietà completamente differenti da quelle degli ossidi formati dagli elementi non metallici dei gruppi VI B e VII B (i non metalli del gruppo VII B sono anche detti "alogeni").

Una importante differenza si riscontra nel tipo di legame formato dall'elemento con l'ossigeno, che è ionico per i primi (ad es. in Li_2O), mentre è covalente per i secondi (ad es. in Cl_2O).

Un'ulteriore differenza tra i due tipi di ossidi è quella riguardante le proprietà acido–base. Qui anticipiamo che i due tipi di ossidi si comportano in acqua in modo completamente differente. Infatti,

per gli ossidi formati dagli elementi metallici esemplificati da Li_2O, si può scrivere la seguente reazione con l'acqua:

$$Li_2O + H_2O \longrightarrow 2\ LiOH\ (2\ Li^+ + 2\ OH^-)$$

dove si vede che da Li_2O si forma il composto ternario LiOH che si comporta da **base**.
Al contrario, gli ossidi dei non metalli, come ad esempio Cl_2O, reagiscono con l'acqua come segue:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\ HOCl$$

formando il composto ternario HOCl (secondo la IUPAC clorato (I) di idrogeno e secondo l'uso acido ipocloroso), che in acqua cede, secondo una reazione di equilibrio (⇄) di cui parleremo nel Capitolo 16, ioni idrogeno, H^+, comportandosi da **acido**.

$$HClO + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OCl^-$$

Se i due tipi di ossidi hanno, nei confronti dell'acqua, comportamento acido–base opposto, è ovvio che gli ossidi formati con elementi dei gruppi intermedi devono avere comportamenti intermedi, cioè **anfoteri**.
Ad esempio l'alluminio (gruppo III B e terzo periodo) forma l'ossido anfotero Al_2O_3 che si comporta da base in presenza di acidi e da acido in presenza di basi, come è mostrato dalle seguenti reazioni:

$$Al_2O_3 + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2\ OH^- \longrightarrow 2\ AlO_2^- + H_2O$$

La specie AlO_2^- è detta, secondo la IUPAC, ione alluminato o ione diossialluminato e secondo l'uso, ione metalluminato. Cerchiamo ora di spiegare perché LiOH, che è rappresentativo di quei composti derivanti dalla reazione degli ossidi metallici con H_2O, si comporta da base, mentre HOCl, rappresentativo di quelli derivanti dalla reazione con H_2O degli ossidi non–metallici, si comporta da acido.
Senza voler entrare in dettagli, è evidente che il prevalere della funzione acida o basica è legato all'energia del legame X–OH, dove X nel caso dei composti Li–OH e Cl–OH rappresenta il Li o il Cl.
Un composto si comporta da base quando l'interazione con H_2O porta alla rottura del legame X–OH con formazione di X^+ ed OH^- ; si comporta invece da acido quando questa interazione porta alla rottura del legame XO–H con formazione di XO^- e H^+.
Si può anticipare che la rottura del legame X–OH o XO–H, e quindi il carattere basico o acido di un composto, dipende dalla differenza di elettronegatività tra gli elementi che costituiscono i legami. Infatti, questi ultimi risulteranno ionici o covalenti molto polari solo se la differenza di elettronegatività è abbastanza alta.
Oltre agli ossidi l'ossigeno può formare altre categorie di composti binari legandosi con elementi dei gruppi I A e II A. Infatti, in certe condizioni, alcuni elementi possono formare "perossidi", come ad esempio Na_2O_2, BaO_2 ecc., dove l'ossigeno ha n.o.= –1 o "superossidi", come ad esempio NaO_2 , KO_2 , ecc. dove l'ossigeno ha n.o.= –1/2.
Per ciò che riguarda il gruppo VII B, esiste un composto $\mathbf{OF_2}$, fluoruro di ossigeno, che non può essere considerato un ossido

poiché il n.o. del fluoro è –1 e quello dell'ossigeno è +2.
Quanto finora esposto a proposito della nomenclatura fa intuire la sua importanza non solo ai fini di una esatta identificazione dei composti ma anche ai fini della determinazione della loro composizione e di alcune loro proprietà.
Gli Esempi 6.3 e 6.4 aiutano a comprendere meglio ciò.

ESEMPIO 6.3

Attribuire il nome IUPAC e d'uso, quando occorre, ai seguenti composti: a) H_2Se; b) Ga_2O_3; c) $Ca(ClO_4)_2$.

a) Essendo il selenio, Se, un elemento del gruppo VIB, ed essendo H2Se un composto binario formato con l'idrogeno, il nome IUPAC deve avere la desinenza "uro". Quindi il composto si chiamerà seleniuro di diidrogeno. Nell'uso comune il composto si chiama acido selenidrico.
b) Il composto Ga2O3 si chiama triossido di digallio secondo la IUPAC e ossido di gallio nell'uso comune.
c) Dall'osservazione della formula $Ca(ClO_4)_2$ si comprende che il composto è un sale formato dal catione Ca^{2+} e dall'anione ClO_4^{-}. In questo anione il n.o. del cloro è +7 che è il n.o. massimo del cloro e pertanto il composto si chiamerà diclorato (VII) di calcio o tetraossidiclorato di calcio. Nell'uso comune il composto si chiama perclorato di calcio.

ESEMPIO 6.4

Scrivere le formule dei seguenti composti indicati con la nomenclatura IUPAC e/o d'uso: a) ione nitrato (III) o diossinitrato secondo la IUPAC o ione nitrito secondo l'uso comune; b) solfuro di dipotassio; c) ione idrogenocarbonato secondo la IUPAC o ione carbonato acido secondo l'uso comune.

a) I nomi IUPAC suggeriscono che il composto è uno ione, più esattamente un anione in cui è presente l'azoto, che deve avere n.o. = +3. L'ossido di partenza in

cui l'azoto ha numero di ossidazione +3 è N_2O_3 che con acqua reagisce come segue:

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2 \ (HONO)$$

formando la specie ternaria HNO_2, che, secondo la IUPAC, si chiama nitrato (III) di idrogeno o diossinitrato di idrogeno e, secondo l'uso, acido nitroso.

La specie in questione è, quindi, NO_2^-.

b) Dal nome comprendiamo che si tratta di un composto binario formato da un metallo e da un non–metallo. Quindi scriviamo K_2S in accordo a quanto suggerito dalla IUPAC per questi composti.

c) Dai nomi IUPAC e d'uso comprendiamo che il composto è un anione del carbonato di diidrogeno (H_2CO_3), detto secondo l'uso acido carbonico. Quindi la formula del composto sarà HCO_3^- . Bisogna notare che H_2CO_3 in realtà equivale a CO_2, H_2O, cioè a CO_2 disciolto in acqua.

Le regole generali IUPAC sono state illustrate utilizzando solo elementi rappresentativi, ma queste regole valgono anche per gli elementi di transizione, per i lantanidi e per gli attinidi.

La Tabella 6.5 riporta il nome di alcuni elementi di transizione, il loro n.o. e la formula dei loro ossidi con le proprietà acido–base di questi ultimi.

TABELLA 6.5 Elenco di alcuni elementi di transizione, dei loro numeri di ossidazione e delle formule dei relativi ossidi con le loro proprietà acido–base

Elemento	n.o.	Ossidi e proprietà acido–base
Scandio (Sc)	+3	Sc_2O_3 (B–)
Titanio (Ti)	+4	TiO_2 (AN)
Vanadio (V)	+5, +4, +3	V_2O_5 (AN), VO_2 (AN), V_2O_3 (B–)
Cromo (Cr)	+6, +3	CrO_3 (A), Cr_2O_3 (AN)
Manganese (Mn)	+7, +6, +4, +3, +2	Mn_2O_7 (A), MnO_3 (A), MnO_2 (AN), Mn_2O_3 (B–), MnO (B)
Ferro (Fe)	+3, +2	Fe_2O_3 (B), FeO (B–)
Cobalto (Co)	+3, +2	Co_2O_3 (B), CoO (B–)
Nichel (Ni)	+2	NiO (B)
Rame (Cu)	+2	CuO (B)
Zinco (Zn)	+2	ZnO (B–)

A, B, AN indicano un comportamento acido, basico ed anfotero, rispettivamente, mentre il segno meno indica debolmente.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

6.5 Le reazioni chimiche: generalità

La Chimica si interessa delle trasformazioni della materia, che con linguaggio chimico vengono rappresentate dalle **reazioni** o **equazioni chimiche**.

Queste ultime sono un modo convenzionale di comunicare che prevede delle sostanze di partenza (**reagenti**) e di arrivo (**prodotti**) descritte con le regole di nomenclatura viste prima.

I reagenti sono separati dai prodotti dal segno → quando essi si trasformano completamente e dal simbolo ⇄ quando tra reagenti e prodotti si instaura un equilibrio (vedi Capitolo 15).

La reattività chimica dipende anche dallo stato fisico della materia che deve essere specificato e quindi le formule dei reagenti e dei prodotti indicano spesso se le sostanze si trovano allo stato liquido, gassoso o solido. Per esempio il simbolo $Na_{(s)}$ (o Na(s)) indica che il sodio si trova allo stato solido, analogamente il simbolo $H_2O_{(l)}$ (o H_2O(l)) che l'acqua è allo stato liquido e $HCl_{(g)}$ (o HCl(g)) che il cloruro di idrogeno è allo stato gassoso.

Molte reazioni avvengono in presenza di acqua (soluzioni acquose) e per indicare che le sostanze si trovano nello stato acquoso (esso però non è uno stato di aggregazione) si pone a pedice della formula o al suo fianco il simbolo (aq, dall'inglese aqueous). Quindi $HCl_{(aq)}$ (o HCl(aq)) indicano che il cloruro di idrogeno si trova nello "stato" acquoso e si può anche dire che HCl è in soluzione acquosa. La circostanza che alcune sostanze si trovino in soluzione acquosa è abbastanza comune e permette di

anticipare alcuni concetti che saranno trattati più approfonditamente nel Capitolo 12. Le sostanze in cui è presente un legame ionico o covalente polare, poste a contatto con altre sostanze polari come l'acqua o gli alcoli che fungono da solvente, si ionizzano in maniera totale o parziale.

Esse vengono chiamate **elettroliti forti** o **deboli**, a seconda che si ionizzino completamente o parzialmente ed in quest'ultimo caso sono presenti in acqua sia sotto forma molecolare che ionica. Un esempio di elettrolita forte è il cloruro di sodio, NaCl, che in acqua si trova sotto forma di ioni $Na^{+}_{(aq)}$ e $Cl^{-}_{(aq)}$.

Le sostanze invece che in presenza di solventi polari o non polari restano sotto forma molecolare sono dette **non elettroliti**. Un esempio di queste ultime è il glucosio, $C_6H_{12}O_6$, che in acqua è presente sotto forma molecolare e per in+ – dicare ciò si scrive $C_6H_{12}O_{6(aq)}$. (Generalmente i pedici in $Na_{(aq)}$, $Cl_{(aq)}$ e $C_6H_{12}O_{6(aq)}$ vengono omessi sottintendendo la presenza dell'acqua. I simboli (l), (s), (g) si usano solo se esiste ambiguità).

Le trasformazioni della materia rappresentate dalle reazioni chimiche rispettano la legge di Lavoisier o della conservazione della massa (Capitolo 1) che può essere espressa anche nei due modi seguenti:

"Gli atomi di un elemento presente tra i reagenti devono essere in numero uguale a quelli presenti tra i prodotti" o, nel caso in cui la reazione coinvolga ioni, **"La carica elettrica dei reagenti deve essere mantenuta nei prodotti".**

Da queste osservazioni deriva la necessità di eseguire un'operazione detta **bilanciamento**, che consiste nel porre dinanzi alle formule dei reagenti e dei prodotti dei numeri chiamati **coefficienti stechiometrici**. Questi ultimi indicano

quante moli (o molecole, atomi, ioni) di una data sostanza sono necessarie (se si tratta di un reagente) o sono formate (se si tratta di un prodotto). In una reazione i coefficienti stechiometrici indicano quindi i rapporti di reazione tra prodotti e reagenti e sono i **numeri interi** più piccoli possibili fra quelli rappresentanti una stessa serie di rapporti.

Prima di spiegare il bilanciamento delle reazioni, è opportuno fare alcune considerazioni tenendo presente i concetti studiati a proposito dei legami (Capitoli 4 e 5) e le proprietà generali degli atomi (Capitoli 2 e 3). Molte proprietà delle sostanze sono legate alla struttura elettronica degli atomi che le costituiscono ed una modifica più o meno profonda di quest'ultima dà luogo alla formazione di nuovi composti, cioè in definitiva alla trasformazione della materia.

Le reazioni chimiche in cui si ha una profonda modifica della struttura elettronica delle specie che vi partecipano, dovuta al verificarsi di fenomeni di ossidazione e di riduzione, sono dette **reazioni redox**, mentre quelle in cui non vi è nessuna (o una leggera) modifica della struttura elettronica sono le cosiddette **reazioni acido–base**, quelle **di doppio scambio**, quelle **di precipitazione** ecc.

Tutte queste tipologie di reazione devono essere bilanciate per potere essere utilizzate da un punto di vista quantitativo. Quando è coinvolto un numero limitato di sostanze, il bilanciamento può essere eseguito usando un **metodo** detto **per tentativi**, mentre per reazioni più complesse di tipo redox è necessario servirsi di un **metodo** basato sulla **variazione dei n.o.** dei reagenti e dei prodotti.

6.5.1 Bilanciamento delle reazioni con il metodo per tentativi

Il bilanciamento per tentativi si basa sulla determinazione dei coefficienti stechiometrici in base ad una attenta osservazione della reazione non bilanciata, facendo in modo che il numero ed il tipo di atomi presenti a sinistra della reazione risultino uguali a quelli presenti a destra.

Per capire meglio ciò, è utile fare l'esempio di una reazione acido–base o di salificazione partendo dalla forma non bilanciata:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Quest'ultima fornisce solo informazioni qualitative e può essere letta utilizzando le regole di nomenclatura suggerite dalla IUPAC o quelle d'uso come segue: l'idrossido di calcio reagisce con il fosfato (V) di triidrogeno, detto nell'uso comune acido (orto)fosforico, per dare il bisfosfato (V) di tricalcio e l'acqua. Soltanto bilanciando si potranno ottenere tutte le informazioni quantitative su reagenti e prodotti.

Osservando le formule dei reagenti e dei prodotti della reazione non bilanciata si vede che in $Ca_3(PO_4)_2$, presente a secondo membro, vi sono tre atomi di Ca e due di P, mentre nelle formule del primo membro è contenuto un solo atomo di Ca in $Ca(OH)_2$ ed un solo atomo di P in H_3PO_4. Per bilanciare il Ca ed il P è sufficiente, quindi, porre il coefficiente 3 dinanzi a $Ca(OH)_2$ ed il coefficiente 2 dinanzi ad H_3PO_4. Così facendo ci si rende conto che a primo membro ci sono (6 + 6) = 12 atomi di H e (6 + 8) = 14 atomi di O, mentre a secondo membro 2 di H e 9 di O; quindi a

secondo membro bisogna aggiungere 10 atomi di H e 5 atomi di O, cioè 5 molecole di H_2O. Questo si ottiene ponendo il coefficiente 6 dinanzi ad H_2O.
La reazione bilanciata si scrive quindi:

$$3\ Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$$

Si potranno dedurre adesso le seguenti informazioni quantitative: 3 moli di $Ca(OH)_2$ reagiscono con 2 moli di H_3PO_4 per dare 1 mole di $Ca_3(PO_4)_2$ e 6 moli di H_2O.
Bisogna notare che mentre non si possono enunciare regole di carattere generale per bilanciare una reazione con il metodo per tentativi, per reazioni redox di una certa complessità si deve utilizzare il metodo sistematico di bilanciamento che sarà illustrato nel paragrafo successivo.

6.5.2 Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione (redox) con il metodo della variazione del numero di ossidazione (metodo ionico-elettronico)

Data una reazione chimica, una cosa importante da fare è stabilire se essa è di tipo redox o no. Per fare ciò è sufficiente determinare, come è stato detto, il n.o. di tutti gli elementi presenti tra i reagenti ed i prodotti: se esso è variato, la reazione in questione è di tipo redox, altrimenti è di altro tipo.
Se si considera, ad esempio, la seguente reazione:

$$KCl + HNO_3 + O_2 \longrightarrow KNO_3 + Cl_2 + H_2O$$

si può notare facilmente che il n.o. del cloro in KCl, presente a primo membro, è uguale a –1, mentre è uguale a 0 in Cl_2, presente a secondo membro. Inoltre il n.o. dell'ossigeno è uguale a 0 in O_2, presente a primo membro, mentre è uguale a –2 in H_2O, presente a secondo membro. Nel caso del cloro il suo numero di ossidazione aumenta e diciamo che il cloro **si ossida** (ogni atomo di cloro cede un elettrone), mentre il numero di ossidazione dell'ossigeno è diminuito e quindi l'ossigeno **si riduce** (ogni atomo di ossigeno acquista due elettroni); la reazione in questione è di tipo redox. Questa reazione avviene in presenza di acqua ed in ambiente acido (HNO_3), coinvolgendo anche ioni che si liberano per rottura dei legami ionici e covalenti polari presenti nei composti. Per evidenziare meglio ciò, la reazione si può scrivere nella seguente forma, detta forma dissociata:

$$K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} + NO^-_{3\,(aq)} + O_{2(aq)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + NO^-_{3\,(aq)} + Cl_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Si può convenzionalmente separare la reazione di ossidazione da quella di riduzione, scrivendo due semireazioni non bilanciate in cui non vengono considerate alcune specie (K^+ ed NO_3^-) il cui n.o. non cambia nel corso della reazione:

$$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad \text{semireazione di ossidazione}$$
$$O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \text{semireazione di riduzione.}$$

La reazione globale bilanciata si ottiene sommando le due semireazioni, dopo averle bilanciate separatamente. Bisogna prevedere oltre al bilancio della **massa**, cioè al rispetto della legge di Lavoisier, anche quello del **numero di elettroni** presenti nelle due semireazioni. Inoltre, in questo caso ed in casi analoghi,

poiché la reazione avviene tra ioni, è necessario che sia verificato il **bilancio elettrico** del numero delle cariche presenti a primo e secondo membro. Per il bilanciamento delle cariche si usa la specie H^+, se l'ambiente è acido, e la specie OH^-, se l'ambiente è basico. Tenendo conto di tutto ciò, si possono scrivere le semireazioni di sopra come segue:

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

come già detto ogni atomo di cloro cede un elettrone e quindi dai due Cl^- necessari alla formazione di una molecola di Cl_2 verranno ceduti due elettroni come riportato nella semi-reazione di sopra, mentre per quanto riguarda la reazione di riduzione dell'ossigeno si ha:

$$O_2 + 4\,e^- + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O$$

infatti come già visto ogni atomo di O deve acquistare due elettroni ed essendo due gli atomi di ossigeno presenti in O_2 ci vorranno complessivamente quattro elettroni.
Le due semireazioni così scritte sono bilanciate da tutti i punti di vista ed il bilanciamento delle cariche per la seconda è stato eseguito utilizzando ioni H^+ poiché l'ambiente è acido (presenza di HNO_3).
A questo punto basta bilanciare gli elettroni ceduti (semireazione di ossidazione) con quelli acquistati (semireazione di riduzione) e sommare le due semireazioni per ottenere la reazione globale bilanciata. Quest'ultima operazione è necessaria perché gli elettroni ceduti nella reazione di ossidazione devono essere

sempre uguali agli elettroni acquistati nella reazione di riduzione. Tutto ciò si può schematizzare come segue:

$$
\begin{array}{ll}
2x & 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^- \\
 & O_2 + 4\,e^- + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O \\
\hline
 & 4\,Cl^- + O_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Cl_2 + 2\,H_2O
\end{array}
$$

Anche la reazione globale è perfettamente bilanciata e rappresenta quantitativamente ciò che realmente avviene in ambiente acquoso. Se si vuole, a questo punto, bilanciare la reazione formale in cui anche i composti ionici sono riportati in forma non dissociata, basta trasferire i coefficienti stechiometrici trovati in precedenza completando opportunamente il bilanciamento:

$$4\,KCl + 4\,HNO_3 + O_2 \longrightarrow 4\,KNO_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$

Riepilogando, il bilanciamento di una reazione redox con il metodo delle semireazioni può essere ottenuto seguendo i passi sotto elencati:

– determinare i numeri di ossidazione di tutte le specie coinvolte;

– identificare la specie che si ossida (il suo n.o. è aumentato) e quella che si riduce (il suo n.o. è diminuito);

– scrivere le semireazioni di ossidazione e di riduzione, includendo gli elettroni scambiati, cioè acquistati dalla specie che si riduce e ceduti dalla specie che si ossida;

– bilanciare la carica utilizzando ioni H^+ in ambiente acido e ioni OH^- in ambiente basico;

– bilanciare la massa aggiungendo molecole d'acqua;

– bilanciare il numero di elettroni scambiati moltiplicando la semireazione di riduzione per il numero di elettroni scambiati nella semireazione di ossidazione e viceversa;

– sommare ed eliminare i termini simili.

Un tipo particolare di reazioni redox sono quelle di **dismutazione** o **disproporzione** in cui uno stesso elemento si ossida e si riduce. Si dice anche che l'elemento **dismuta** o **disproporziona**. Come esempio esaminiamo la seguente reazione:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

che dissociata diventa:

$$Cl_2 + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + Na^+ + ClO^- + H_2O$$

Si può notare che il cloro ha n.o. uguale a 0 in Cl_2, presente a primo membro, e rispettivamente a –1 e a +1 in NaCl e NaClO presenti a secondo membro. Quindi risulta chiaro che in questo caso il cloro presente in Cl_2 in parte si ossida e in parte si riduce, cioè **dismuta**.

Si possono così scrivere le semireazioni redox moltiplicando per 2 il secondo membro di entrambe per bilanciare la massa del cloro:

$$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl^- \qquad \text{semireazione di riduzione}$$
$$Cl_2 \longrightarrow 2\,ClO^- \qquad \text{semireazione di ossidazione.}$$

Queste reazioni risultano bilanciate come segue:

$$Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$$

$$Cl_2 + 4\,OH^- \longrightarrow 2\,ClO^- + 2\,e^- + 2\,H_2O$$

Ricordando quanto detto sul bilanciamento, le reazioni globali in cui le specie coinvolte sono scritte in forma ionica ed in forma non dissociata sono le seguenti:

$$2\ Cl_2 + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ Cl^- + 2\ ClO^- + 2\ H_2O$$

$$2\ Cl_2 + 4\ NaOH \longrightarrow 2\ NaCl + 2\ NaClO + 2\ H_2O$$

Queste ultime possono scriversi dividendo tutti i coefficienti per due:

$$Cl_2 + 2\ OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$

$$Cl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

ESEMPIO 6.5

Bilanciare la seguente reazione in ambiente acido:

$Cr^{3+} + ClO_2^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + Cl^- + H_2O$

Calcolando i numeri di ossidazione delle varie specie si nota che il cromo (il cui n.o. passa da +3 a +6) si ossida, mentre il cloro si riduce (il suo n.o. passa da +3 a -1).

La semireazione di ossidazione sarà:

$2\ Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^-$ che bilanciata (usando gli ioni H^+, essendo in ambiente acido) diviene
$2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+$

Scriviamo ora la semireazione di riduzione:

$$ClO_2^- + 4\ e^- + 4\ H^+ \longrightarrow Cl^- + 2\ H_2O$$

Per bilanciare il numero di elettroni scambiati dovremmo moltiplicare la semireazione di ossidazione per 4 e quella di riduzione per 6, o, semplificando, la prima per 2 e la seconda per 3:

$$4\ Cr^{3+} + 14\ H_2O \longrightarrow 2\ Cr_2O_7^{2-} + 12\ e^- + 28\ H^+$$
$$3\ ClO_2^- + 12\ e^- + 12\ H^+ \longrightarrow 3\ Cl^- + 6\ H_2O$$

sommando ed eliminando i termini simili:

$$4\ Cr^{3+} + 3\ ClO_2^- + 8\ H_2O \longrightarrow 2\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ Cl^- + 16\ H^+$$

ESEMPIO 6.6

Bilanciare la seguente reazione

$$Fe^{2+} + S^{2-} + H^+ + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + NO + S + H_2O$$

Calcolando i numeri di ossidazione delle varie specie si nota che sia il ferro (il cui n.o. passa da +2 a +3) sia lo zolfo (il cui n.o. passa da -2 a 0) si ossidano, mentre solo l'azoto si riduce (il suo n.o. passa da +5 a +2). Possiamo scrivere le due semireazioni di ossidazione separatamente e poi sommarle:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$
$$S^{2-} \longrightarrow S + 2\ e^-$$
$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + S + 3\ e^-$$

Scriviamo ora la semireazione di riduzione:

$$NO_3^- + 3\ e^- \longrightarrow NO \text{ che bilanciata diviene}$$
$$NO_3^- + 3\ e^- + 4\ H^+ \longrightarrow NO + 2\ H_2O$$

Essendo uguale il numero di elettroni scambiati, la reazione totale bilanciata sarà:

$$Fe^{2+} + S^{2-} + 4\ H^+ + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + NO + S + 2\ H_2O$$

o in forma non dissociata:

$$FeS + 4\ HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + S + 2\ H_2O$$

A completamento di questo paragrafo è bene aggiungere che durante una reazione redox, nella quale una o più specie si riducono ed una o più specie si ossidano o come abbiamo anche visto una stessa specie in parte si riduce ed in parte si ossida, le sostanze che si **riducono** vengono dette **ossidanti**, poiché causano l'ossidazione di un'altra specie, mentre quelle che si **ossidano** vengono dette **riducenti**, poiché causano la riduzione di un'altra specie. Per fissare meglio il concetto ci possiamo riferire al primo esempio di bilanciamento che abbiamo visto in questo paragrafo. In quel caso lo ione Cl^- veniva ossidato a Cl_2 mentre l'O_2 veniva ridotto a H_2O; quindi, il Cl^- si comporta da riducente e l'O_2 da ossidante.

6.5.3 Reazioni di combustione

Il bilanciamento di alcune reazioni di ossido-riduzione è più semplice se effettuato per tentativi. Un tipo di reazioni di ossido-riduzione il cui bilanciamento risulta molto semplice se effettuato per tentativi sono le reazioni di combustione che avvengono generalmente in fase gassosa. In questo tipo di reazioni si ha sempre la riduzione dell'ossigeno, detto comburente, mentre la specie che viene ossidata viene detta combustibile. Generalmente i combustibili sono di origine organica ed in questo libro ci occuperemo in particolare della combustione di idrocarburi (composti costituiti solo da carbonio ed idrogeno). In questo caso la specie che si ossida sarà il carbonio dell'idrocarburo. I prodotti della combustione presenti in fase gassosa vengono, in genere, indicati come **fumi della combustione**. Nel caso in cui la

combustione venga condotta con eccesso di ossigeno o di aria, questo eccesso deve essere considerato tra i fumi.
La reazione di combustione è quindi una reazione di ossido-riduzione che coinvolge un combustibile che viene ossidato e l'ossigeno che viene ridotto. Come esempio consideriamo la combustione del metano:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\,HOCl$$

In questo caso il numero di ossidazione del carbonio passa da −4 nel metano a +4 nel biossido di carbonio mentre il numero di ossidazione dell'ossigeno passa da 0 nell'O_2 a -2 nell'acqua. Questa reazione è bilanciabile con il metodo classico delle semireazioni, ma risulta molto più semplice procedere per tentativi.[1] Per prima cosa si bilancia il carbonio presente nei reagenti con il biossido di carbonio dei prodotti; quindi si bilancia l'idrogeno presente nei reagenti con l'acqua dei prodotti; infine si calcola il numero di atomi di ossigeno presenti nei prodotti e, tenendo conto che una molecola di ossigeno contiene due atomi di O, si bilancia l'ossigeno molecolare dei reagenti:
Bilancio carbonio:

$$\mathbf{1}\text{ in } CH_4\text{, quindi } \mathbf{1}\text{ di } CO_2\text{: } \mathbf{C}H_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{C}O_2 + H_2O$$

Bilancio idrogeno:

$$\mathbf{4}\text{ in } CH_4\text{, quindi } \mathbf{2}\text{ di } H_2O\text{: } C\mathbf{H_4} + O_2 \longrightarrow CO_2 + \mathbf{2\,H_2}O$$

Bilancio ossigeno:

$$(\mathbf{2}\text{ in } CO_2 + \mathbf{2}\text{ in } H_2O = \mathbf{4})\text{, quindi } \mathbf{2}\text{ di } O_2\text{: } CH_4 + \mathbf{2\,O_2} \longrightarrow C\mathbf{O_2} + \mathbf{2}\,H_2\mathbf{O}$$

La presenza del biossido di carbonio tra i prodotti indica che la combustione è completa perché si è formato il prodotto in cui il carbonio ha il suo massimo stato di ossidazione (n.o.= +4). Esiste un altro prodotto di combustione del carbonio in cui esso ha un numero di ossidazione intermedio cioè il **monossido di carbonio** CO (n.o. +2); in questo caso si dirà che la reazione di combustione è parziale o incompleta.
Il monossido di carbonio è un gas incolore, inodore e fortemente tossico. La sua tossicità è dovuta al fatto che quando esso viene inalato, si lega stabilmente con l'emoglobina del sangue riducendone la capacità di trasportare ossigeno alle cellule. Molti casi di intossicazione anche mortali sono dovuti all'inalazione di CO sviluppato da una incompleta combustione che può verificarsi in bracieri o caldaie domestiche.
Il bilanciamento delle reazioni di combustione parziale è analogo al caso precedente:
Bilancio carbonio:

$$\mathbf{1} \text{ in } CH_4\text{, quindi } \mathbf{1} \text{ di CO: } \mathbf{C}H_4 + O_2 \longrightarrow \mathbf{C}O + H_2O$$

Bilancio idrogeno:

$$\mathbf{4} \text{ in } CH_4\text{, quindi } \mathbf{2} \text{ di } H_2O\text{: } C\mathbf{H_4} + O_2 \longrightarrow CO + \mathbf{2\ H_2}O$$

Bilancio ossigeno:

$$(\mathbf{1} \text{ in CO} + \mathbf{2} \text{ in } H_2O = \mathbf{3})\text{, quindi } \mathbf{3/2} \text{ di } O_2\text{: } CH_4 + \mathbf{3/2\ O_2} \longrightarrow C\mathbf{O} + \mathbf{2}\ H_2\mathbf{O}$$

Si può notare che, rispetto al caso precedente, in questa reazione c'è una minore quantità di ossigeno (1,5 moli invece che 2). Essendo il CO un prodotto di ossidazione intermedio, esso può

ancora subire ossidazione ed essere quindi coinvolto in una reazione di combustione:

$$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$$

Sommando quest'ultima reazione con la reazione di combustione parziale del metano si ottiene la reazione di combustione completa.

[1] Negli esempi che seguono si scriverà in grassetto l'elemento volta per volta in esame ai fini del bilanciamento.

$$\begin{array}{l} CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 \\ CH_4 + 3/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2O \\ \hline CH_4 + 2\ O_2 + CO \longrightarrow CO + CO_2 + 2\ H_2O \end{array}$$

Eliminando a primo ed a secondo membro CO, si ottiene la reazione vista prima:

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

L'ossigeno necessario per la combustione è in genere quello presente nell'aria; trascurando tutti i gas presenti nell'aria in quantità piccole possiamo considerare che l'aria sia composta da 20% di ossigeno e 80% di azoto. Ciò significa che per ogni molecola di ossigeno sono presenti nell'aria 80/20 = 4 molecole di azoto. L'azoto è una molecola molto stabile e si può considerare che esso non prenda parte alla reazione fungendo solo da "spettatore" (in realtà durante le reazioni di combustione effettuate in aria ad alte temperature anche una piccola parte dell'azoto in essa presente viene ossidata con formazione di ossidi di azoto; comunque questa trattazione più approfondita dell'argomento esula dagli scopi del presente libro e quindi l'azoto

verrà sempre considerato come inerte). Alla luce di quanto detto la reazione di combustione completa del metano con aria diviene:

$$CH_4 + 2\,O_2 + 8\,N_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 8\,N_2$$

Infatti visto che per ogni molecola di O_2 sono presenti 4 molecole di N_2, per ogni due molecole di O_2 saranno presenti 8 molecole di N_2 e visto che l'azoto è solo uno "spettatore", lo ritroveremo tal quale tra i prodotti.

In presenza di molecole più complesse la combustione non subisce grosse variazioni; basti ricordare che per una combustione completa tutto il carbonio e l'idrogeno presenti sono rispettivamente convertiti in CO_2 e H_2O.

I successivi esempi riportano il bilanciamento di altre reazioni di combustione con lo scopo di chiarire ulteriormente la procedura da utilizzare.

ESEMPIO 6.7

Scrivere e bilanciare le reazioni di combustione completa a) e parziale b) del propano (C_3H_8) sia con ossigeno sia con aria.

a) combustione completa con ossigeno: $C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

Bilancio carbonio: **3** in C_3H_8, quindi **3** di CO_2: $\mathbf{C_3}H_8 + O_2 \longrightarrow \mathbf{3\,C}O_2 + H_2O$

Bilancio idrogeno: **8** in C_3H_8, quindi **4** di H_2O: $C_3\mathbf{H_8} + O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + \mathbf{4\,H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**6** in CO_2 + **4** in H_2O = **10**), quindi **5** di O_2: $C_3H_8 + \mathbf{5\,O_2} \longrightarrow \mathbf{3\,CO_2} + \mathbf{4}\,H_2\mathbf{O}$

Per la combustione completa con aria si devono aggiungere sia tra i reagenti sia tra i prodotti 4 × 5 = 20 molecole di azoto:

$$C_3H_8 + 5\,O_2 + 20\,N_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O + 20\,N_2$$

b) combustione parziale con ossigeno:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

Bilancio carbonio: **3** in C_3H_8, quindi **3** di CO_2: $\mathbf{C_3}H_8 + O_2 \longrightarrow \mathbf{3\ C}O_2 + H_2O$

Bilancio idrogeno: **8** in C_3H_8, quindi **4** di H_2O: $C_3\mathbf{H_8} + O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + \mathbf{4\ H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**6** in CO_2 + **4** in H_2O = **10**), quindi **5** di O_2: $C_3H_8 + \mathbf{5\ O_2} \longrightarrow \mathbf{3\ CO_2} + \mathbf{4}\ H_2\mathbf{O}$

Quindi la reazione bilanciata di combustione parziale con aria sarà:

$$C_3H_8 + 7/2\ O_2 + 14\ N_2 \longrightarrow 3\ CO + 4\ H_2O + 14\ N_2$$

ESEMPIO 6.8

Scrivere e bilanciare le reazioni di combustione completa a) e parziale b) dell'etanolo (C_2H_5OH) sia con ossigeno sia con aria.

a) combustione completa con ossigeno:

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Bilancio carbonio: **2** in C_2H_5OH, quindi **2** di CO_2: $\mathbf{C_2}H_5OH + O_2 \longrightarrow \mathbf{2\ C}O_2 + H_2O$

Bilancio idrogeno: **6** in C_2H_5OH, quindi **3** di H_2O: $C_2\mathbf{H_5}O\mathbf{H} + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + \mathbf{3\ H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**4** in CO_2 + **3** in H_2O = **7**), quindi **3** di O_2 perché un atomo di O è già presente in C_2H_5OH:

$$C_2H_5\mathbf{O}H + \mathbf{3\ O_2} \longrightarrow \mathbf{2\ CO_2} + \mathbf{3}\ H_2\mathbf{O}$$

quindi la reazione bilanciata di combustione completa con aria sarà:

$$4\ KCl + 4\ HNO_3 + O_2 \longrightarrow 4\ KNO_3 + 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

b) combustione parziale con ossigeno:

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Bilancio carbonio: **2** in C_2H_5OH, quindi **2** di CO_2: $\mathbf{C_2}H_5OH + O_2 \longrightarrow \mathbf{2}\ CO_2 + H_2O$

Bilancio idrogeno: **6** in C_2H_5OH, quindi **3** di H_2O: $C_2\mathbf{H_5}O\mathbf{H} + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + \mathbf{3}\ \mathbf{H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**4** in CO_2 + **3** in H_2O = **7**), quindi **3** di O_2 perché un atomo di O è già presente in C_2H_5OH:

$$C_2H_5\mathbf{O}H + \mathbf{3}\ \mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{2}\ C\mathbf{O_2} + \mathbf{3}\ H_2\mathbf{O}$$

Quindi la reazione bilanciata di combustione parziale con aria sarà:

$$C_2H_5OH + 2\ O_2 + 8\ N_2 \longrightarrow 2\ CO + 3\ H_2O + 8\ N_2$$

ESEMPIO 6.9

Scrivere e bilanciare le reazioni di combustione completa e parziale dell'ottano (C_8H_{18}) sia con ossigeno sia con aria.

a) combustione completa con ossigeno:

$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Bilancio carbonio: **8** in C_8H_{18}, quindi **8** di CO_2: $\mathbf{C_8}H_{18} + O_2 \longrightarrow \mathbf{8}\ \mathbf{C}O_2 + H_2O$

Bilancio idrogeno: **18** in C_8H_{18}, quindi **9** di H_2O: $C_8\mathbf{H_{18}} + O_2 \longrightarrow 8\ CO_2 + \mathbf{9}\ \mathbf{H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**16** in CO_2 + **9** in H_2O = **25**), quindi **25/2** di O_2:

$$C_8H_{18} + \mathbf{25/2}\ \mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{8}\ C\mathbf{O_2} + 9\ H_2\mathbf{O}$$

quindi la reazione bilanciata di combustione completa con aria sarà:

$$\text{mol di } CH_3COOC_5H_{11} = \text{mol di } CH_3COOH = 2{,}50 \text{ mol}$$

b) combustione parziale con ossigeno:

$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

Bilancio carbonio: **8** in C_8H_{18}, quindi **8** di CO: $\mathbf{C_8}H_{18} + O_2 \longrightarrow \mathbf{8\ C}O + H_2O$

Bilancio idrogeno: **18** in C_8H_{18}, quindi **9** di H_2O: $C_8\mathbf{H_{18}} + O_2 \longrightarrow 8\ CO + \mathbf{9\ H_2}O$

Bilancio ossigeno: (**8** in CO + **9** in H_2O = **17**), quindi **17/2** di O_2:

$$C_8H_{18} + \mathbf{17/2\ O_2} \longrightarrow \mathbf{8\ CO} + 9\ H_2\mathbf{O}$$

Quindi la reazione bilanciata di combustione parziale con aria sarà:

$$C_8H_{18} + 17/2\ O_2 + 34\ N_2 \longrightarrow 8\ CO + 9\ H_2O + 34\ N_2$$

6.6 Peso equivalente per le sostanze ossidanti e riducente

È stata riportata nel Capitolo 1 la definizione di pE come:

La quantità in grammi di qualsiasi elemento che reagisce con (o sostituisce) 1,0 g di idrogeno

Capiremo nei prossimi capitoli l'importanza di questa grandezza e come essa si ricavi per varie categorie di sostanze. In questo paragrafo spiegheremo solo come si determina il pE per le sostanze ossidanti e riducenti, tenendo presente la sua definizione generale.

La determinazione del pE è legata alla seguente reazione:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H$$

Quest'ultima può essere letta come segue: due moli di H^+ reagiscono con due moli di elettroni per dare due moli di H, pari a due grammi di H. Quanto detto si può schematizzare come segue:

$2\,H^+$	+	$2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,H$
2 mol		2 mol		2 mol
2 mol		2 mol		2 g
1 mol		1 mol		1 g

e cioè secondo la semireazione di riduzione sopra riportata 1 g di H è ottenuto per interazione di 1 mole di elettroni con 1 mole di H^+ **quindi 1 g di H equivale ad 1 mol di elettroni.** Si ricava allora la seguente definizione:

Il pE di una sostanza riducente o ossidante è pari al valore della massa della mole diviso il numero di moli di elettroni scambiati; ovvero il pE è quella quantità in grammi che cede (riducente) o acquista (ossidante) una mole di elettroni

Facciamo come esempio il calcolo del peso equivalente di $KMnO_4$ e di $KClO_2$ quando questi composti partecipano alla seguente reazione redox:

$$KMnO_4 + KClO_2 + H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + KClO_4 + KOH$$

che in forma dissociata diventa:

$$K^+ + MnO_4^- + K^+ + ClO_2^- + H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + K^+ + ClO_4^- + K^+ + OH^-$$

Si procede scrivendo le due semireazioni in forma ionica:

$$MnO_4^- + 3\ e^- + 2\ H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + 4\ OH^-$$

$$ClO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow ClO_4^- + 4\ e^- + 2\ H_2O$$

in cui si vede che gli elettroni coinvolti nel processo riduttivo sono tre e quelli coinvolti nel processo ossidativo quattro.

A questo punto si ricava facilmente che:

peso equivalente di $KMnO_4$:

1 mole di $KMnO_4$ (158 g/mol) acquista 3 moli di elettroni e quindi 158 g/mol di $KMnO_4$ equivalgono a 3 moli di elettroni; di conseguenza si ha:

$$\text{pE di } KMnO_4 = \frac{158\ \text{g/mol}}{3\ \text{eq/mol}} = 52{,}7\ \text{g} \bullet \text{eq}^{-1}$$

peso equivalente di $KClO_2$:
1 mole di $KClO_2$ (106,6 g/mol) cede 4 moli di elettroni e quindi 106,6 g/mol di $KClO_2$ equivalgono a 4 moli di elettroni; di conseguenza si ha:

$$\text{pE di } KClO_2 = \frac{106{,}6 \text{ g/mol}}{4 \text{ eq/mol}} = 26{,}6 \text{ g} \bullet \text{eq}^{-1}$$

È importante infine ricordare che il peso equivalente di un elemento o di un composto è sempre espresso in grammi, a differenza del peso atomico e del peso molecolare che sono espressi in unità di massa atomica, ed esso varia a seconda della reazione redox in cui l'elemento o il composto sono coinvolti. Inoltre, il pE viene generalmente espresso in g/eq (grammi/equivalenti) perché esso rappresenta la quantità in grammi di un composto che interagisce con 1 mole di elettroni che equivale ad 1 g di H.
Conoscendo il pE è possibile calcolare il numero di equivalenti (n_{eq}) di un elemento o di un composto come rapporto tra la massa di esso e il suo pE. Per esempio, riferendoci all'esercizio precedente, se prendiamo in considerazione una massa di 158 g di $KMnO_4$ (pari ad 1 mole) essa conterrà 3 equivalenti di $KMnO_4$. Infatti:

$$n_{eq} = \frac{158 \text{ g}}{52{,}7 \text{ g/eq}} = 3 \text{ eq di } KMnO_4$$

Ciò significa che 1 mole di $KMnO_4$ interagisce con 3 moli di elettroni (3 eq). La conoscenza del pE e quindi del n_{eq} è di grandissima importanza in tutte le reazioni perché gli elementi o i composti si combinano tra loro secondo lo stesso n_{eq} per dare lo

stesso n_{eq} di prodotti. Quindi nell'esempio precedente 3 eq. di $KMnO_4$ reagiscono con 3 eq. di $KClO_2$ e con 3 eq. di H_2O per dare 3 eq. di $MnO_{2(s)}$, 3 eq. di $KClO_4$ e 3 eq. di KOH.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

6.1 Determinare il n.o. del bromo nei seguenti composti: a) NaBrO; b) $KBrO_2$; c) $Ca(BrO)_2$ e del manganese nei seguenti composti: d) $KMnO_4$; e) $MgMnO_4$; f) $MnCl_2$.

6.2 Determinare il n.o. del cromo in: a) CrO_4^{2-} , dell'azoto in: b) N_2H_4; c) NH_2OH; del germanio in: d) GeH_4; e) Mg_2GeO_4 e del ferro in f) $FeCl_2$; g) $Fe(OH)_3$ e h) Fe_3O_4.

6.3 Scrivere le formule chimiche dei seguenti composti: a) idruro di cesio; b) diidruro di bario; c) ossido di dicesio; d) ossido di bario.

6.4 Scrivere le formule chimiche dei seguenti composti: a) idrossido di calcio; b) nitrato (III) di idrogeno o diossinitrato di idrogeno o acido nitroso; c) idrossido di alluminio; d) borato (III) di idrogeno o diossiborato di idrogeno o acido metaborico.

6.5 Scrivere i nomi dei seguenti composti: a) $Mg(OH)_2$; b) $MgCl_2$; c) $Mg(HSO_4)_2$; d) $Mg_3(PO_4)_2$.

6.6 Scrivere le formule dei seguenti composti: a) fosfato (III) di Ca o triossifosfato di Ca o fosfito di Ca; b) fosfato (I) di Ca o diossifosfato di Ca o ipofosfito di Ca; c) bifosfato (V) di Ca o triossibifosfato di Ca o metafosfato di Ca; d) binitrato (III) di Ca o diossibinitrato di Ca o nitrito di Ca.

6.7 Scrivere le formule dei seguenti composti: a) cromato (VI) di Mg o tetraossicromato di Mg o cromato di Mg; b) dibromuro di Mg o bromuro di Mg; c) solfuro di Ca; d) idrogenosolfuro di Bi o bisolfuro di Bi.

6.8 Dare i nomi ai seguenti composti: a) $Mg(H_2AsO_4)_2$; b) $MgHAsO_4$; c) $Mg_3(AsO_4)_2$.

6.9 Dare i nomi ai seguenti composti: a) $MnCl_2$; b) CaSe; c) $Ca(HSO_3)_2$; d) CsIO.

6.10 Bilanciare sia in forma indissociata che in forma ionica le seguenti reazioni che avvengono in soluzione acquosa:

a) $Ca(NO_3)_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \longrightarrow CaSO_{4(s)} + NaNO_{3(aq)}$

b) $Al_2(CO_3)_{3(aq)} + Ba(NO_3)_{2(aq)} \longrightarrow BaCO_{3(s)} + Al(NO_3)_{3(aq)}$

6.11 Bilanciare la seguente reazione che avviene tra sostanze tutte allo stato gassoso:

$$SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$$

6.12 Bilanciare la seguente reazione:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Cu + O_2 + HNO_3$$

6.13 Bilanciare la seguente reazione di combustione che avviene tra sostanze tutte allo stato gassoso:

$$C_6H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

6.14 Bilanciare in forma ionica e indissociata la seguente reazione scritta in forma indissociata, che si svolge in ambiente acquoso basico:

$$C_3H_8 + 5\ O_2 + 20\ N_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O + 20\ N_2$$

6.15 Bilanciare in forma ionica e indissociata la seguente reazione scritta in forma indissociata, che si svolge in ambiente acquoso acido:

$$Cu_{(s)} + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

6.16 Bilanciare in forma ionica e indissociata la seguente reazione che avviene in ambiente acquoso basico:

$$KMnO_4 + K_2S + H_2O \longrightarrow MnS + S_{(s)} + KOH$$

6.17 Bilanciare in forma ionica la seguente reazione che avviene in ambiente acquoso acido:

$$Cr_2O_7^{2-} + C_2H_5OH + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + CO_2 + H_2O$$

6.18 Bilanciare le reazioni di combustione complete di C e H_2 con aria.

6.19 Bilanciare la reazione di combustione parziale del propene (C_3H_6) con aria.

6.20 Bilanciare la reazione di combustione completa dell'acetone (dimetilchetone, C_2H_6CO) con aria.

6.21 Determinare il peso equivalente di $Na_2Cr_2O_7$ e di C_2H_5OH che reagiscono secondo la reazione riportata nell'esercizio 6.17.

6.22 Il $KMnO_4$ può ridursi in una specie in cui il Mn ha n.o. +4 oppure in una specie in cui il Mn ha n.o. +2. Calcolare il peso equivalente del $KMnO_4$ nei due casi.

6.23 Nell'esercizio 6.14 il KBr è ossidato a $KBrO_3$ da parte di N_2O_4. Calcolare il pE di KBr.

6.24 Una mole di un idrocarburo (composto formato solo da carbonio ed idrogeno) ha prodotto per combustione con ossigeno 6 moli di biossido di carbonio e 3 moli di acqua. Calcolare la formula molecolare della specie di partenza.

6.25 Un composto organico contenente C, H, O e Cl ha dato i seguenti risultati. 0,16 g producono per combustione 0,265 g di CO_2 e 0,0325 g di H_2O. Inoltre sciogliendo in acqua 0,215 g del

composto e addizionando $AgNO_3$ si sono ottenuti 0,236 g di AgCl. Determinare la formula molecolare del composto.

6.26 Bilanciare la reazione tra $KMnO_4$ e NaBr in soluzione acida.

6.27 Calcolare il numero di ossidazione medio del carbonio nei seguenti composti: a) CH_4; b) C_2H_6; c) C_3H_8; d) C_2H_4; e) C_2H_2; f) C_6H_6.

6.28 Scrivere e bilanciare la reazione di dismutazione di K_2MnO_4 in Mn^{2+} e $KMnO_4$ in mezzo acido.

6.29 Bilanciare la seguente reazione di ossido-riduzione:

$$KMnO_4 + K_2S + H_2O \longrightarrow MnS + S_{(s)} + KOH$$

6.30 Bilanciare la seguente reazione di ossido-riduzione:

$$NaNO_2 \longrightarrow NaNO_3 + NO + Na_2O$$

6.31 Bilanciare la seguente reazione di ossido-riduzione:

$$KCl + HNO_3 + O_2 \longrightarrow KNO_3 + Cl_2 + H_2O$$

7 Lo stato gassoso

Introduzione

Con questo capitolo inizia la descrizione della materia da un pu
di vista macroscopico, tenendo presente che quando si ha a che
con un numero grande di particelle, bisogna considerare il mod
cui queste sono “aggregate”. Molte proprietà della materia, int
dipendono dal tipo di interazioni esistenti tra le particelle e dur
dal tipo di legame da esse formato. Per esempio, nei composti in
esiste un legame ionico (vedi Capitolo 4), si è visto che gli ion
organizzano” in strutture ordinate che appartengono allo s
solido. Esistono diversi **stati di aggregazione** e tra ess
occuperemo solo di quelli più frequentemente incontrati in nat
cioè lo stato solido, **lo stato liquido** e **lo stato aeriform**
gassoso. In questo capitolo si parlerà delle proprietà dello s
gassoso e verranno presentate delle leggi sperimentali che
descrivono il comportamento. Sarà inoltre illustrato un mod
valido per i cosiddetti “gas ideali” sul quale è anche basata la “te
cinetica dei gas”, e sarà mostrato come, con opportune modifich
leggi possono essere utilizzate anche quando si consider
comportamento reale dei gas.

7.1 Lo stato gassoso: generalità

I gas si presentano privi di forma e di volume propri. Ciò signifi particelle (le molecole o gli atomi nel caso dei gas nobili) sono muoversi in tutte le direzioni e quindi le interazioni tra di esse so deboli. Lo stato gassoso è caratterizzato dal **volume** (coincide quello del recipiente che lo contiene), dalla **pressione** **temperatura**.

L'unità SI (Sistema Internazionale di Unità di misura) del volum **metro cubo** (**m^3**) ed un suo sottomultiplo è il decimetro cub Nell'uso comune, il volume è espresso in litri (l) ed un suo sotto sono i millilitri (ml). Le relazioni che intercorrono tra le varie misura sono le seguenti:

$$10^{-3}\ m^3 = 1\ dm^3 = 1\ l = 1000\ ml$$

La pressione, P, è definita come il rapporto tra una forza e l' superficie. Nel sistema SI l'unità di forza è il **newton** e quella di s è il **metro quadrato**. Quindi, in questo sistema la pressione è es **newton/m^2**, che prende il nome di **pascal** (**Pa**). Un multiplo d unità è il bar, che vale 10^5 Pa. Nell'uso comune si utilizzano du l'atmosfera (atm) ed il torricelli (torr o mm di Hg). 1 torr o 1 m equivalgono alla pressione esercitata da una colonna di Hg alta fattori di conversione tra le varie unità sono i seguenti:

$$1\ \text{atmosfera} = 760\ \text{torr} = 101.325\ \text{Pa}$$
$$1\ \text{Pa} = 9{,}87 \cdot 10^{-6}\ \text{atm} = 0{,}00750\ \text{torr}$$
$$1\ \text{torr} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}\ \text{atm} = 133{,}3\ \text{Pa}$$
$$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa} = 0{,}987\ \text{atm}$$

Le unità utilizzate per misurare la temperatura sono i gradi celsiu gradi fahrenheit (°F) (usati negli Stati Uniti di America) ed i kelvin passare da gradi centigradi a kelvin bisogna usare la seguente r (vedi Paragrafo 7.1.2):

$$x + 3 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

Per passare, invece, da gradi fahrenheit a kelvin, si usa una relaz tiene anche conto della diversa ampiezza del grado fahrenheit:

$$(°F - 32) \bullet 5/9 + 273{,}15 = T(K)$$

Nella scala Celsius la temperatura di congelamento dell'acqua vien a 0°C e quella di ebollizione a 100°C (alla pressione di 1 atm). celsius, in origine e anche tuttora spesso detto grado cer rappresenta 1/100 di questo intervallo di temperature. Nel Fahrenheit, invece, le due temperature vengono fissate rispettiva 32 °F e 212 °F, e il grado fahrenheit rappresenta 1/180 di questo in (vedi Figura 7.1).

Nei paragrafi seguenti illustreremo le leggi dei gas[1] che legano d tre grandezze V, P e T mantenendo costante l'altra. Successi introdurremo una relazione generale, detta **equazione generale dei gas**, in cui figurano tutte e tre le grandezze.

[1] Tali leg strettam valide sc gas idea saranno nel parag 7.4.

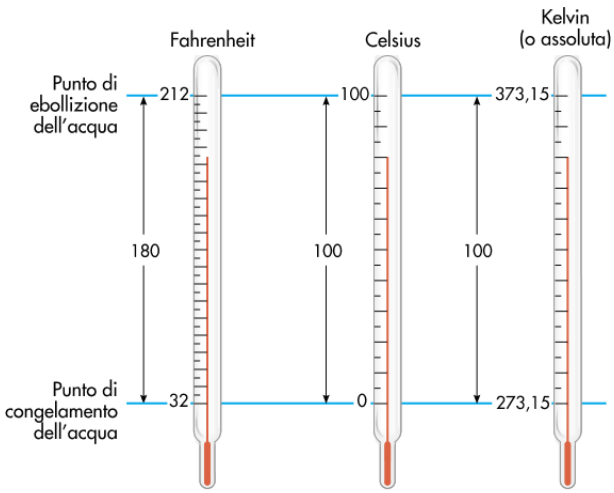


FIGURA 7.1 Confronto tra le scale di temperatura Fahrenheit, Celsius e Kelvin. Il riferimento o punto di partenza per la

Robert Boy
1691)

7.1.1 Relazione tra volume e pressione a temperatura costante: Legge di Boyle

R. Boyle (1627–1691) mise sperimentalmente in evidenza la relazione che esiste tra volume e pressione quando la temperatura è mantenuta costante, stabilendo che queste due grandezze sono inversamente proporzionali, cioè che il volume si dimezza quando la pressione raddoppia, diventa un quarto quando la pressione quadruplica e così via. Queste osservazioni possono essere dedotte da esperimenti eseguiti con semplici apparecchiature (come quella descritta nella figura mostrata lateralmente) mantenute a temperatura costante in cui la pressione ed il volume possono essere fatti variare mediante il pistone mobile della siringa.

La legge di Boyle può essere sintetizzata nella seguente espressione:

Una semp
dimostrazi
legge di Bo
siringa, co
un po' di a
sigillata; q
aggiungon
pallini di p
bicchiere p
sullo stant
mano a ma
la massa d
aumenta, l

$$FeS + 4\,HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + S + 2\,H_2O$$

dove P e V rappresentano la pressione ed il volume del gas, i pedici i ed f le condizioni iniziali e finali ed i simboli (T,n) stanno ad indicare che la relazione scritta è valida a temperatura e a numero di moli costanti.
Bisogna notare che questa ultima condizione circa il numero di moli deve essere sempre rispettata per tutte le leggi dei gas.
La funzione matematica che rappresenta la legge di Boyle è una iperbole equilatera dalla forma (x) • (y) = costante, dove x rappresenta il volume ed y la pressione. In Figura 7.2 essa viene rappresentata graficamente.

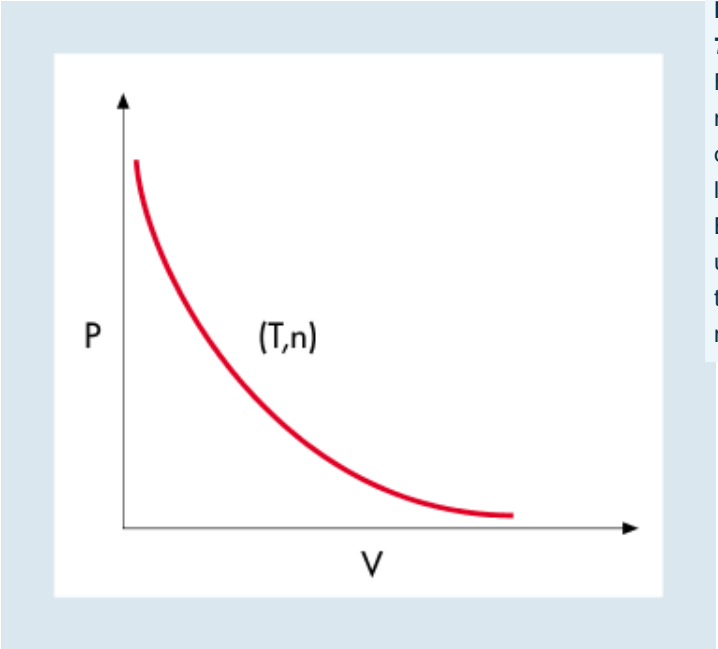
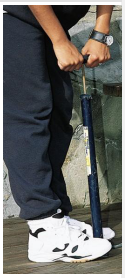


FIGURA 7.2 Rappresentazione della legge di Boyle ad una certa temperatura T.

7.1.2 Relazioni tra volume e temperatura a pressione costante e tra pressione e temperatura a volume costante: Leggi di

nella siring
compress
pressione
all'interno



Una pomp
bicicletta fu
comprime
campione
atmosferic
volume più
Di conseg
pressione
campione
maggiore.
della legge
si posson
direttamen
propri mus
può sentire
pressione
che aumen
mentre si s
giù lo stan

Charles–Gay Lussac

Sono state ottenute sperimentalmente le seguenti relazioni formalmente simili tra V e T, a pressione costante, e tra P e T, a volume costante:

J.L. Gay Lu
(1778 - 18

Jacques C
(1746-1

FIGURA 5
Chales

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) = V_0 + V_0\,\alpha t \qquad (P,n)$$

$$P_t = P_0 \bullet (1 + \alpha t) = P_0 + P_0\,\alpha t \qquad (V,n)$$

Nella prima relazione, V_t rappresenta il volume del gas alla tempe
V_0 il volume iniziale (alla temperatura di 0°C), α una costante ug
tutti i gas (detta "coefficiente di dilatazione termica") che vale 1/27
temperatura misurata in °C ed i simboli (P,n) stanno ad indicar
relazione vale a pressione ed a numero di moli costanti.
Nella seconda relazione, P_t rappresenta la pressione del
temperatura t, P_0 la pressione iniziale (alla temperatura di 0°C
hanno lo stesso significato di prima ed i simboli (V,n) stanno ad
che la relazione vale a volume e a numero di moli costanti.
Le due espressioni possono essere lette come segue:

Il volume di una massa di qualsiasi gas mantenuto a pressior costante, aumenta (o diminuisce) di 1/273,15 del suo valore iniziale, V_0, in conseguenza dell'aumento (o della diminuzione) di un grado di temperatura

(1ª Legge di Charles–Gay Lussac)

La pressione esercitata da una massa di qualsiasi gas mantenuto a volume costante aumenta (o diminuisce) di 1/273,15 del suo valore iniziale, P_0, in conseguenza dell'aumento (o della diminuzione) di un grado di temperatura

(2ª Legge di Charles–Gay Lussac)

Per ricavare sperimentalmente le leggi di Charles–Gay-Lussac so utilizzate apparecchiature simili a quella descritta in Figura 7.3.
Le due leggi di Charles–Gay Lussac sono rappresentate analitican rette di equazione: y = n + mx (vedi Figure 7.4 e 7.5).
Nella prima relazione (7.1) si ha:

$$y = V_t \text{ (Volume generico)}, n = V_0, m = V_0\alpha, \text{ e } x = t$$

Nella seconda relazione (7.2), si ha:

$$y = P_t \text{ (Pressione generica)}, n = P_0, m = P_0\alpha, \text{ e } x = t$$

Come si può notare osservando le Figure 7.4 e 7.5, V e P assumono zero quando $t = -1/\alpha = -273{,}15°C$. La costanza del punto di interse queste rette con l'asse delle temperature è osservata sperimentaln è indipendente dalla quantità e dal tipo di gas impiegato, dal val pressione (mantenuto costante nell'equazione 7.1) o da quello del (mantenuto costante nell'equazione 7.2). Questo fatto permette di

in modo rigoroso la grandezza fisica temperatura. Inoltr
conseguenza fisica di non potere assegnare ad un gas (come anch
liquido o ad un solido) un valore negativo al suo volume o
pressione (che possono al massimo tendere a zero ma non d
negativi) ne consegue che anche per la temperatura esiste u
minimo.

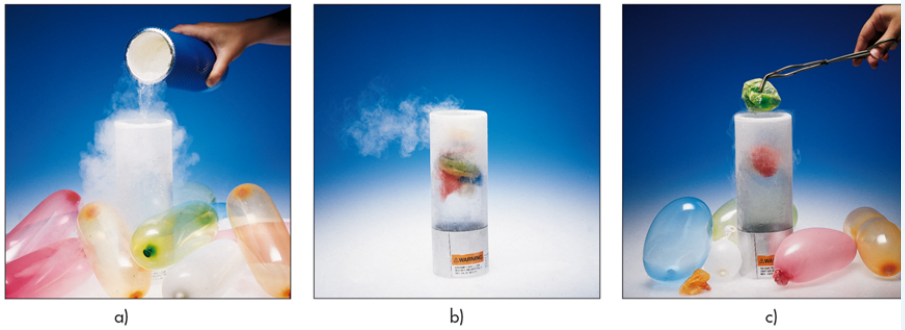
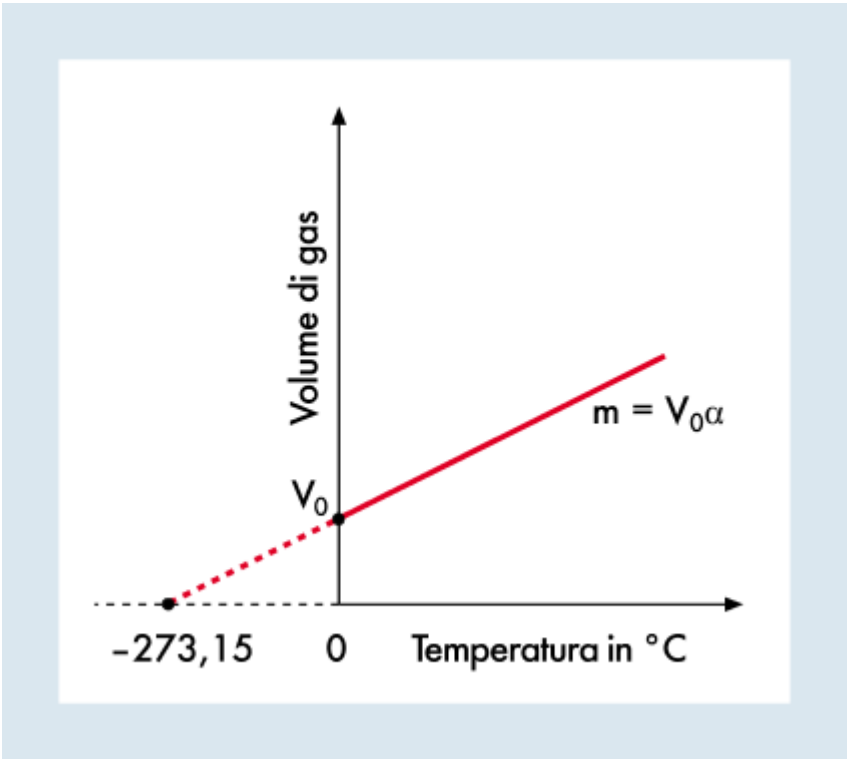


FIGURA
Una
illustra
impres
nte dell
legge d
Charles
Lussac
Alcuni
palloncc

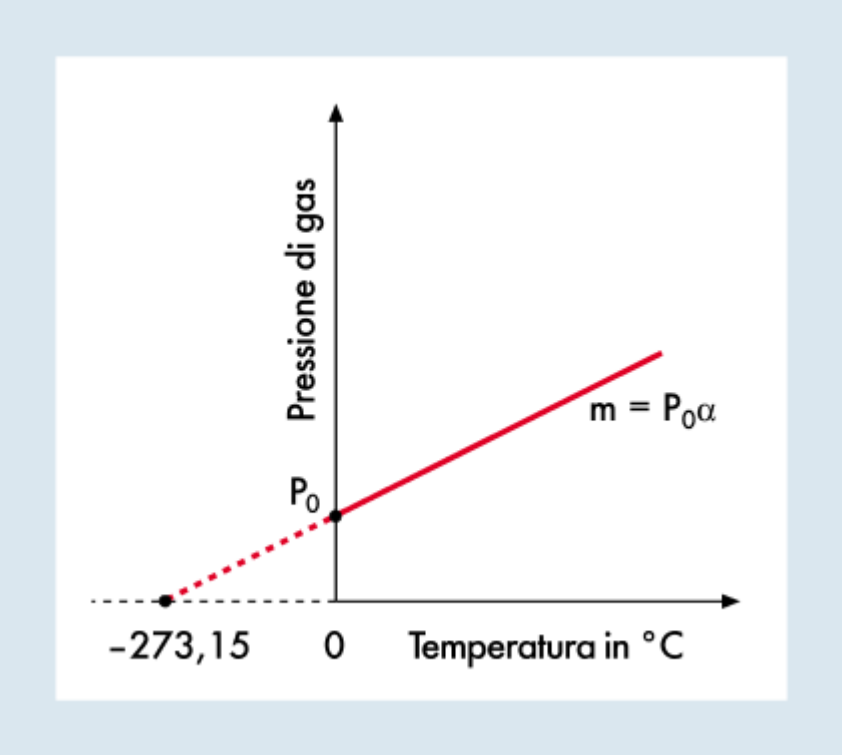


FIGU
Rap
zione
della
relaz
a pre
cost

Questo valore, al di sotto del quale non è possibile andare, rappre
zero di una nuova **scala** di misura della temperatura, detta **as**
termodinamica o **Kelvin** e la temperatura espressa in **kelvin** (
indicata con **T**. Si deduce quindi facilmente dalla relazione
precedentemente nel Paragrafo 7.1 a proposito delle unità di misu
temperatura, che lo zero centigrado (°C) ha il valore di 273,15 K ne
assoluta.
Inoltre, da semplici considerazioni geometriche sulle rette riport
Figure 7.4 e 7.5, è possibile ricavare che:

$$\alpha = \frac{1}{273,15}$$

Tenendo presente queste considerazioni e che V_t e P_t rappresen
generico volume V e la generica pressione P alla temperatu
Equazioni (7.1) e (7.2) possono essere scritte come segue:



FIGU
Rap
zion
della
relaz
a vol
cost

$$V = V_0\left(1 + \frac{t}{273{,}15}\right)$$

$$P = P_0\left(1 + \frac{t}{273{,}15}\right)$$

e quindi:

$$V = V_0\left(\frac{273{,}15 + t}{273{,}15}\right)$$

$$P = P_0\left(\frac{273{,}15 + t}{273{,}15}\right)$$

e ricordando che **T**(K) = 273,15 + **t**(°C):

$$V = \frac{V_0 T}{T_0}$$

$$P = \frac{P_0 T}{T_0}$$

essendo T_0 (= 273,15 K) la temperatura in kelvin corrisponde temperatura iniziale di 0°C (vedi inizio paragrafo).
Riscrivendo le relazioni di sopra in modo da avere a primo m termini generici e a secondo membro quelli relativi alle condizion si ottiene:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \qquad (P,n) \qquad (7.3)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \qquad (V,n) \qquad (7.4)$$

Quindi le due leggi ci dicono rispettivamente che volume e tem (espressa in kelvin) sono direttamente proporzionali l'una all'altra la pressione e le moli di gas vengono mantenute costanti e che pre temperatura (espressa in kelvin) sono direttamente proporzion all'altra quando il volume e le moli di gas vengono mantenute Inoltre, è bene sottolineare che nessuna delle tre leggi illustra contiene parametri dipendenti dalla natura chimica del gas.

7.1.3 L'equazione generale di stato dei gas

Se si vuole conoscere la relazione che lega contemporaneamente pressione e temperatura, bisogna tenere conto delle leggi descritt infatti, combinando opportunamente la legge di Boyle e le due Charles–Gay Lussac, si ha:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \qquad (7.5)$$

dove i vari simboli hanno il significato già descritto.
Per dimostrare questa relazione bisogna considerare un sistema c
da 1 mole di gas caratterizzato dal volume V_0, dalla temperatura
T_0 e dalla pressione P_0. Si applica una trasformazione **isote**
temperatura costante) e si porta il gas alla pressione P. Il nuovo
V_1, per la legge di Boyle, assumerà il valore:

$$V_1 = V_0 P_0 / P$$

Ora, applicando una trasformazione **isobara** (a pressione cost
porta il gas dalla temperatura T_0 alla temperatura T. Il suo volum
V, per la 1ª legge di Charles–Gay Lussac, assumerà il valore:

$$V = \frac{V_1 T}{T_0}$$

Sostituendo al posto di V_1 l'espressione $V_0 P_0 / P$, si ottiene:

$$V = \frac{V_0 P_0 T}{T_0 P}$$

che riarrangiata diventa:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

Attribuendo a P_0 il valore di 1,0 atm, a T_0 il valore di 273,15 K e rif
ad 1,0 mole di gas, si ottiene per V_0 il valore di **22,414 l**
rappresenta il **volume molare** a P_0 e T_0, dette **condizioni r**
(**c.n.**). Questo valore è costante per tutti i gas ed anche l'esp

P_0V_0/T_0 è costante e viene indicata con la lettera **R**, che prende il
costante universale dei gas.
La costante R, però, può assumere valori numerici diversi, a secor
dimensioni usate per esprimere P_0, V_0 e T_0.
Per esempio si ha:

$$R = \frac{(1{,}0 \text{ atm})\ (22{,}41 \text{ l/mol})}{(273{,}15 \text{ K})} = 0{,}082\ \frac{\text{l} \bullet \text{atm}}{\text{mol} \bullet \text{K}}$$

ed ancora, in unità SI:

$$R = \frac{(101.325 \text{ Pa})\ (22{,}41 \bullet 10^{-3}\text{m}^3/\text{mol})}{(273{,}15 \text{ K})} = 8{,}31\ \frac{\text{joule}}{\text{mol} \bullet \text{K}} = 8{,}31 \bullet 10^7\ \frac{}{\text{m}}$$

ed essendo 1 joule = 0,239 calorie, si ha anche:

$$R = 8{,}31\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \bullet \text{K}} \bullet 0{,}239 \text{ calorie/J} = 1{,}98\ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \bullet \text{K}}$$

Dalla 7.5, tenendo conto che $\frac{P_0V_0}{T_0}$=R, si ottiene la seguente relazio

$$\mathbf{PV = RT} \qquad (7.6)$$

che si chiama **equazione generale di stato dei gas**.
Per n moli si ha:

$$\mathbf{PV = nRT} \qquad (7.7)$$

Questa equazione, che non contiene nessun parametro legato all
chimica dei vari gas, permette di descrivere le proprietà fondamen
stato gassoso.
L'equazione di stato può essere usata per determinare il peso mole
un gas.
Infatti, ricordando che:

$$\text{numero di moli, } n = \frac{m\ (g)}{mM\ (g/mol)}$$

dove m è la massa e mM è la massa della mole del gas, numericamente al peso molecolare, l'equazione di stato può esser come segue:

$$mM = \frac{mRT}{PV} \qquad (7.8)$$

Analogamente si può determinare la densità, d, come segue:

$$m/V = d = mM \cdot P/RT \qquad (7.9)$$

dove i vari simboli hanno il significato noto.
Le unità in cui è espressa la densità dipendono da quelle utilizza massa ed il volume. Inoltre, poiché il volume varia con la tempera pressione, il valore numerico della densità dipende anche da qu grandezze.
Applicazioni numeriche sulle leggi dei gas si trovano negli Esempi

ESEMPIO 7.1

Un composto gassoso è contenuto in un recipiente che ha il volume di 5,1 dr temperatura di 300,00°C ed alla pressione di 28.000 Pa. Calcolare: a) il volum pressione viene ridotta a 20.000 Pa, mantenendo costante la temperatura; b) la temp in gradi centigradi, se la pressione viene ridotta a 20.000 Pa, mantenendo costante il v

a) in questo caso deve essere applicata la legge di Boyle e si può prevedere un aum volume perché la pressione è stata ridotta. È quindi possibile organizzare il seguente sc

P_i (Pa)	V_i (dm^3)	P_f (Pa)	V
28.000	5,1	20.000	—

in cui P e V rappresentano la pressione ed il volume con le rispettive unità ed i pe stanno ad indicare le condizioni iniziali e finali.

Applicando quindi la legge di Boyle si ha:

$$V_f = \frac{(5{,}1\ dm^3)\ (28.000\ Pa)}{(20.000\ Pa)} = 7{,}1\ dm^3$$

b) in questo caso bisogna applicare la 2ª legge di Charles–Gay Lussac, cioè la relazion
si può prevedere una diminuzione della temperatura poiché la pressione è stata ridotta.
La temperatura iniziale, T_i, è uguale a 300,00 + 273,15 = 573,15 K. Indichi
temperatura finale come T_f.
Quindi si può organizzare il seguente schema:

T_i (K)	P_i (Pa)	T_f (K)
573,15	28.000	——

dove i vari simboli hanno il significato noto.
Applicando la relazione P–T, a volume costante, si ha:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ erg \cdot s}{30{,}0\ g \cdot 8{,}0 \cdot 10^4\ cm \cdot s^{-1}} = 2{,}76 \cdot 10^{-33}\ cm$$

$$t = (409{,}39 - 273{,}15)°C = 136{,}24°C.$$

ESEMPIO 7.2

*Dopo avere bilanciato la reazione di combustione completa del butano (C_4H_{10}) calco
il volume di aria, a 25°C e 1 atm, necessario per bruciare 1 mole di butano; b) il vol
fumi ottenuti a 200°C e 1 atm.*
Il bilanciamento delle reazioni di combustione è stato trattato nel capitolo precedente.
La reazione bilanciata è:

$$\text{mol di } CH_3COOC_5H_{11} = \text{mol di } CH_3COOH = 2{,}50\ \text{mol}$$

a) per bruciare una mole di butano sono necessarie 13/2 moli di ossigeno ch
accompagnate da 26 moli di azoto cioè in totale 32,5 moli di aria; dall'equazione ger

stato dei gas si può facilmente calcolare il volume:

$$V = nRT/P = (32{,}5\ \text{mol})\ [0{,}082(\text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{K}^{-1})]\ (298{,}15\ \text{K})/\ 1\ \text{atm} =$$

b) dalla combustione si sviluppano 4 moli di CO_2, 5 moli di H_2O (che nelle condizioni si trova allo stato gassoso) e 26 moli di N_2; in totale si sviluppano quindi 35 moli di gassosi che occupano un volume pari a:

$$V = nRT/P = (35\ \text{mol})\ [0{,}082(\text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{K}^{-1})]\ (473{,}15\ \text{K})/\ 1\ \text{atm} =$$

ESEMPIO 7.3

Una massa (m) di 2,0 g di un gas è contenuta in un recipiente di 100,0 ml, alla temp di 30°C ed alla pressione di 1000,0 torr. Calcolare il peso molecolare e la densità d gas.

Per calcolare il peso molecolare bisogna applicare l'equazione generale di stato opportunamente modificata. Utilizzando per R il valore di 0,082 $\text{l}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}$. dimensioni delle grandezze date devono essere cambiate come segue:

Volume = 100,0 ml = 0,10 l

Pressione = 1000,0 torr = 1000 torr/760 torr • atm^{-1} = 1,32 atm

Temperatura = 30°C = (273,15 + 30) K = 303,15 K.

Applicando opportunamente l'equazione di stato e sostituendo i valori numerici, si ha:

$$mM = m\frac{R\cdot T}{P\cdot V} = 2{,}0(\text{g}) \bullet \frac{0{,}082(\text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{K}^{-1}) \bullet 303{,}15(\text{K})}{1{,}32(\text{atm}) \bullet 0{,}10(\text{l})} = 376{,}6\ \text{g}$$

Quindi il peso molecolare richiesto è uguale a 376,6 uma.

Per calcolare la densità si procede come segue:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{2{,}0(\text{g})}{0{,}1(\text{l})} = 20\ \text{g/l}$$

ESEMPIO 7.4

Calcolare la massa (m) in grammi di CO_2 contenuto in un recipiente di 55,0 dr pressione di 1000,0 torr ed alla temperatura di 25°C.

Bisogna applicare l'equazione generale di stato dei gas nella forma seguente:

$$(E_{A-B})_{cov} = \frac{1}{2}[E_{A-A} + E_{B-B}]$$

dove mM è la massa della mole del CO_2. Ricordando che 55,0 dm^3 = 55,0 l, che 100 equivalgono a 1000,0 torr/760 torr • atm^{-1} = 1,32 atm, che il peso molecolare di CO_2 uma e che T(K) = (273,15 + 25) K = 298,15 K ed esprimendo R in l • atm • mol^{-1} • ottiene:

$$m = \frac{P \cdot V \cdot mM}{R \cdot T} = \frac{1{,}32(atm) \bullet 55{,}0(l) \bullet 44{,}01(g/mol)}{0{,}082(l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}) \bullet 298{,}15(K)} = 130,$$

ESEMPIO 7.5

Un campione di 1,0 g di dimetilammina, una sostanza organica usata larg nell'industria chimica, viene posto in un recipiente da 500,0 ml e vaporizzato a 5 pressione che la sostanza vaporizzata esercita adesso sulle pareti del recipiente è 1, Calcolare: a) il peso molecolare della dimetilammina; b) la densità nelle condizioni r nel testo; c) la densità a 100°C e 0,5 atm.

a) Per rispondere a questo quesito bisogna applicare opportunamente l'equazione ger stato dei gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m \cdot R \cdot T}{mM}$$

da cui si può ricavare mM. Sostituendo i valori numerici e tenendo conto delle op unità, si ha:

$$mM = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{1{,}0(g) \bullet 0{,}082(l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}) \bullet 328{,}15(K)}{1{,}19(atm) \bullet 0{,}500(l)} = 45{,}2\ g$$

Quindi il peso molecolare è 45,2 uma.
b) Per determinare la densità nelle condizioni precedenti basta scrivere:

$$x = \frac{(10{,}0\ g) \bullet (1{,}0\ mol)}{(44\ g)} = 0{,}23\ mol.$$

c) Si può prevedere una diminuzione della densità poiché il volume del gas aumenta dell'aumento di temperatura e della diminuzione della pressione mentre la massa sempre la stessa. Per determinare la densità si applica l'equazione 7.9:

$$d = \frac{mM \cdot P}{R \cdot T} = \frac{45{,}2\ (g/mol) \bullet 0{,}5(atm)}{0{,}082(l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}) \bullet 373{,}15(K)} = 0{,}74$$

Come si può notare, la densità risulta minore rispetto al caso descritto in b).

ESEMPIO 7.6

Un gas è contenuto in un recipiente di 12,0 l alla pressione di 26.000 Pa. a) Calc pressione in atmosfere quando il volume viene ridotto a 2,5 l mantenendo la temp costante; b) calcolare la pressione in atmosfere quando la temperatura viene aumen 10% rispetto a quella iniziale mantenendo il volume costante.
Poiché entrambi i quesiti richiedono che la pressione sia espressa in atmosfere, c preliminarmente convertire la pressione iniziale in atm.
Quindi:

$$\text{pressione iniziale} = \frac{26.000\ Pa}{101.325\ Pa/atm} = 0{,}26\ atm$$

a) Si può applicare la legge di Boyle. Pertanto, indicando con P_1 e V_1 la pressione ed il iniziali e con P_2 e V_2 quelli finali, si può scrivere il seguente schema:

P_1	V_1	P_2	V_2
0,26 atm	12,0 l	———	2,5 l

Quindi: $P_1V_1 = P_2V_2 = (0{,}26\ \text{atm})\cdot(12{,}0\ \text{l}) = (P_2)\cdot(2{,}5\ \text{l})$, da cui $P_2 = 1{,}25$ atm.
Come si poteva prevedere, la pressione finale è maggiore di quella iniziale poiché il v
stato ridotto mantenendo la temperatura costante.

b) Si può applicare la 2ª legge di Charles–Gay Lussac che riguarda la relazione P–T a
costante. Inoltre, poiché le temperature reali non sono note, la temperatura iniziale pu
indicata come T_1, mentre quella finale come $T_2 = (T_1 + 0{,}10\cdot T_1)$.
Quindi le condizioni iniziali e finali possono essere rappresentate come nel seguente sch

P_1	T_1	P_2	T_2
0,26 atm	T_1 K	——	$T_1 + 0{,}10\cdot T_1$

Risolvendo si ha:

$$\frac{0{,}26\ (\text{atm})}{T_1(\text{K})} = \frac{P_2}{T_1 + 0{,}10\cdot T_1} = \frac{P_2}{T_1\cdot(1 + 0{,}10)}$$

da cui $P_2 = 0{,}29$ atm. Si può notare che la pressione è aumentata all'aumenta
temperatura come poteva essere qualitativamente previsto.

Si è visto negli esempi precedenti che l'equazione di stato dei
essere utilizzata non solo per ottenere una qualsiasi delle grandezz
o T, note le altre, ma anche per determinare il peso molecolare o la
dei gas.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

7.2 Miscele gassose. Pressioni parziali. Legge di Dalton

Nei paragrafi precedenti si è parlato solo di singoli componenti gas
spesso si presenta il caso di miscele costituite da diversi gas.
Poiché, però, le proprietà dello stato gassoso possono essere
dall'equazione generale di stato in cui nessun parametro è leg
natura del gas considerato, è ovvio che una miscela di **(n)** moli di p
comporta come si comporterebbero **(n)** moli di un solo gas.
Nel caso di miscele la cui pressione totale sarà indicata con **P**
definire anche la **pressione parziale**, **p**, caratteristica di ogni
componente:

> **La pressione parziale di un componente di una miscela gassos**
> **è quella che questo eserciterebbe se si trovasse, in assenza degli altri componenti, ad occupare, alla stessa temperatura, l'intero volume del recipiente in cui la miscela è contenuta**

Da quanto detto è evidente che la pressione totale deve essere ug
somma delle pressioni parziali dei singoli componenti.
Le osservazioni sperimentali a questo riguardo furono fatte da
raccolte in una legge che dimostreremo e che è conosciuta come **l**
Dalton o **delle pressioni parziali**.
Nella seguente relazione:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots + p_i \qquad (7.10)$$

P rappresenta la pressione totale e p_1, p_2, p_3, ..., p_i le pressioni pa
generici componenti 1, 2, 3,...., i. Per ciascun componente
l'equazione generale di stato dei gas e quindi:

$$p_1V = n_1RT \qquad (7.11)$$

$$p_2V = n_2RT \qquad (7.12)$$

$$p_3V = n_3RT \qquad (7.13)$$

$$\ldots = \ldots$$

$$p_iV = n_iRT \qquad (7.14)$$

dove V è il volume del recipiente contenente la miscela di gas,
n_3,...n_i sono le moli dei vari componenti e gli altri simboli l
significato noto.
Sommando membro a membro le Equazioni (7.11–7.14) e mett
evidenza V a primo membro ed RT a secondo, si ha:

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_i)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_i)RT \qquad (7.15)$$

Tenendo conto della (7.10), la (7.15) diventa:

$$PV = nRT \qquad (7.16)$$

Dividendo inoltre membro a membro ciascuna delle Equazioni (7.
per la (7.16), cioè l'equazione generale di stato dei gas, si ottiene:

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n}, \quad \frac{p_2}{P} = \frac{n_2}{n}, \quad \frac{p_3}{P} = \frac{n_3}{n}, \quad \ldots\ldots, \quad \frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

da cui:

$$p_1 = \frac{P \bullet n_1}{n}, \quad p_2 = \frac{P \bullet n_2}{n}, \quad p_3 = \frac{P \bullet n_3}{n}, \quad \ldots., \quad p_i = \frac{P \bullet n_i}{n}$$

Osservando queste relazioni, si può notare che la pressione pa ciascun componente si ottiene moltiplicando la pressione total rapporto tra il numero di moli del componente considerato e il nu moli totali. Questo rapporto viene chiamato **frazione molare** e con $\mathbf{X_1}$, $\mathbf{X_2}$, $\mathbf{X_3}$,...., $\mathbf{X_i}$.

Quindi, la legge di Dalton, che è illustrata dalla Figura 7.6, pu scritta per ciascun componente come segue:

$$p_1 = X_1P$$
$$p_2 = X_2P$$
$$p_3 = X_3P$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$p_i = X_iP$$

Gli Esempi 7.7 e 7.8 riguardano applicazioni numeriche sul calc pressioni parziali.

ESEMPIO 7.7

In un recipiente di acciaio, il cui volume è 3,5 l e che contiene 20,0 g di SO_2 e 20,0 viene fatta avvenire la seguente reazione alla temperatura di 150 °C:

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

Supponendo che la reazione vada a completezza, calcolare le pressioni parziali presenti nel recipiente (la cui temperatura viene riportata a 150°C) dopo la reazi pressione totale in atmosfere.

Prima di rispondere ai due quesiti, bisogna stabilire la composizione della fase gassosa reazione considerando le moli iniziali e tenendo conto dei coefficienti stechiometrici.

Si ha quindi:

$$\text{moli iniziali di } SO_2 = \frac{20{,}0\ g}{64\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}31\ mol$$

$$\text{moli iniziali di } O_2 = \frac{20{,}0\ g}{32\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}62\ mol$$

Si può organizzare il seguente schema:

	$2\ SO_2$	+	O_2	$\longrightarrow$
moli iniziali:	0,31		0,62	
moli reagenti	0,31		0,155 (0,31/2)	
moli rimaste e formate	—		0,465 (0,62–0,155)	

La composizione finale della miscela è quindi di 0,465 moli di O_2 e di 0,31 moli di S calcolare le pressioni parziali, basta applicare l'equazione generale di stato considerando i due gas singolarmente:

$$p(O_2) = \frac{n(O_2)\ R\ T}{V} \qquad e \qquad p(SO_3) = \frac{n(SO_3)RT}{V}$$

dove $p(O_2)$ e $p(SO_3)$ sono le pressioni parziali, $n(O_2)$ e $n(SO_3)$ sono le moli di oss triossido di zolfo, T e V sono la temperatura ed il volume del recipiente ed R è la universale dei gas. Passando ai valori numerici, si ha:

$$p(O_2) = \frac{0{,}465(mol) \cdot 0{,}082(l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 423{,}15(K)}{3{,}5(l)} = 4{,}6$$

$$p(SO_3) = \frac{0{,}31(mol) \cdot 0{,}082(l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 423{,}15(K)}{3{,}5(l)} = 3{,}$$

La pressione totale è quindi:

$$P = 4{,}6\ atm + 3{,}1\ atm = 7{,}7\ atm$$

ESEMPIO 7.8

Una miscela gassosa, formata da SO_2 e Cl_2, alle pressioni parziali rispettivamente di 1
e 0,80 atm, è contenuta in un recipiente rigido che si trova ad una certa temperatur
viene fatta avvenire la seguente reazione:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

Alla fine della reazione la temperatura viene riportata al valore iniziale. Calcolare le p
parziali dei componenti la miscela dopo la reazione, considerando che essa sia a
quantitativamente.

Poiché non sono noti né il volume del recipiente né la sua temperatura, non è
determinare le moli di SO_2 e di Cl_2. Il problema può essere risolto servendosi delle p
parziali, tenendo conto che i rapporti molari tra le varie sostanze possono essere espres
utilizzando le pressioni visto che sia il volume (recipiente rigido) sia la temperatu
costanti. Si può organizzare il seguente schema:

	SO_2	+	Cl_2	$\longrightarrow$	S
pressioni iniziali	1,50		0,80		
variazione della pressione dei composti reagenti	– 0,80		– 0,80		
pressione del prodotto					0
pressione del reagente in eccesso	0,70 (1,50 – 0,80)				

Quindi la miscela gassosa, alla fine della reazione, è formata da 0,70 atm di SO_2 e
atm di SO_2Cl_2.

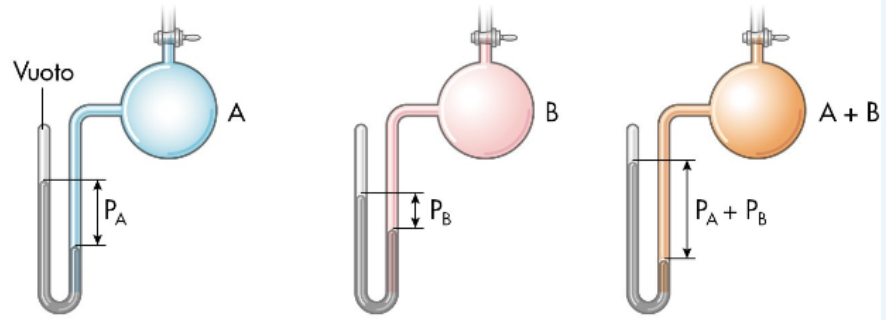


FIGURA
La figu
mostra
mesco
un gas
un gas
un reci
il cui vo
è ugua
quello
recipie
cui i du

Una caratteristica importante dello stato gassoso è la **veloci** particelle che lo compongono, ma le leggi illustrate fino ad ora no alcuna informazione su di essa. Bisogna inoltre notare che in gen tutti i sistemi formati da un numero molto grande di particell riferirsi a **valori medi** delle grandezze che li definiscono. Quindi che riguarda la velocità dei gas, vedremo che è importante intr concetti di **velocità media** (v), di **velocità più probabile** (**velocità quadratica media** (v^2) .

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

7.3 Legge di Graham o della diffusione

Questa legge sperimentale riguarda il fenomeno della diffusione
cioè la loro fuoriuscita da un recipiente attraverso piccoli fori. Il fa
i gas **diffondano** viene messo in evidenza dall'esistenza di un
pressione sulle pareti del recipiente che li contiene o, empirica
dall'odore che spesso avverte della loro presenza quando essi pass
un ambiente ad un altro espandendosi.
Graham, nel 1846, riuscì a misurare la velocità relativa di diffusion
quella di un gas rispetto ad un altro) utilizzando la seguente relazi
è conosciuta come **legge di Graham o della diffusione**:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{mM_2}}{\sqrt{mM_1}}$$

Essa può essere enunciata nel modo seguente:

Due gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, hanno velocità relative di diffusione inversamente proporzionali alla radice quadrata dei loro pesi molecolari

Bisogna notare che, essendo le velocità inversamente proporzion
radice quadrata dei pesi molecolari, esse sono inversamente propo
alle masse, cioè una sostanza gassosa diffonde con minore
quanto maggiore è la sua massa.

La legge di Graham permette di determinare il peso molecolare in
di un gas da misure di velocità di diffusione (Esempio 7.9).

ESEMPIO 7.9

*Un idrocarburo incognito ha la seguente composizione percentuale in peso: 92,2%
7,8% di H. Sapendo che 1,0 ml di N_2 impiega 145 s per diffondere completamente attr
un setto poroso, mentre 1,0 ml dell'idrocarburo incognito impiega 242 s a diff
attraverso lo stesso setto poroso nelle stesse condizioni sperimentali, calcolare la fo
molecolare dell'idrocarburo.*

Bisogna in primo luogo ricavare la formula minima dell'idrocarburo attraverso
composizione percentuale e quindi trovare il peso molecolare applicando la legge di Gr
Se il peso molecolare risulterà uguale a quello della formula minima, quest'
corrisponderà alla formula molecolare. In caso contrario, i pedici della formula m
dovranno essere moltiplicati per un numero intero in modo da ottenere una formula
peso molecolare risulti uguale a quello trovato applicando la legge di Graham.

Detta C_xH_y la formula dell'idrocarburo, i rapporti atomici si possono trovare come seg

$$x : y = \frac{92{,}2\ \text{g}}{12{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{7{,}8\ \text{g}}{1{,}008\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = x : y = 7{,}7 : 7{,}7 = x : y =$$

Da questo valore si ricava che la formula minima è CH. Si applica la legge di Graha
calcolare il peso molecolare dell'idrocarburo incognito:

$$\frac{v(N_2)}{v(C_xH_y)} = \frac{\sqrt{mM(C_xH_y)}}{\sqrt{mM(N_2)}}$$

dove $v(N_2)$ e $v(C_xH_y)$ rappresentano le velocità di diffusione di N_2 e di C_xH_y, r
$mM(N_2)$ e $mM(C_xH_y)$ i loro pesi molecolari. Risolvendo rispetto a $mM(C_xH_y)$, dopo
elevato al quadrato il primo ed il secondo membro, si ha:

$$mM(C_xH_y) = \left(\frac{v(N_2)}{v(C_xH_y)}\right)^2 \bullet mM(N_2) = \frac{\left(\frac{1{,}0\ ml}{145\ s}\right)^2}{\left(\frac{1{,}0\ ml}{242\ s}\right)^2} \bullet 28{,}01 = 77{,}9\ ($$

Il peso molecolare dell'idrocarburo incognito è 77,9 uma. Essendo 13,02 il peso della fo minima CH, si ha:

$$77{,}9 = (13{,}02) \bullet f$$

dove f è il numero intero per il quale bisogna moltiplicare ciascuno dei pedici della fo minima per ottenere la formula molecolare dell'idrocarburo incognito. In questo risulta uguale a 6 e quindi la formula cercata è C_6H_6.

Nel prossimo paragrafo si vedrà che per i gas che obbediscono al fino ad ora illustrate è possibile utilizzare un **modello** detto de **ideali"** in base al quale sarà elaborata la cosiddetta **"teoria cinet gas"**. Quest'ultima permette di ricavare teoricamente tutte le leg in precedenza e di comprendere meglio alcuni concetti fondar legati allo stato gassoso.

7.4 Un modello per i gas ideali: la teoria cinetica dei gas

Un gas si dice **ideale** quando le sue principali proprietà sono descritte soddisfacentemente dalle leggi già illustrate. Secondo queste ultime, tutti i gas si comportano allo stesso modo, indipendentemente dalla loro natura chimica. Al contrario, un gas viene detto **reale** quando le sue proprietà non possono essere descritte con sufficiente approssimazione da queste leggi. Bisogna notare, però, che l'idealità dipende solo dalle condizioni alle quali un gas si trova, e quindi sarebbe sbagliato pensare di suddividere i vari tipi di gas in ideali e reali in base, ad esempio, alle loro formule o strutture.

È stato proposto un modello generale per i gas ideali in grado di spiegare teoricamente i comportamenti descritti dalle leggi sperimentali. Questo approccio, cioè la creazione di modelli che possono essere più o meno adeguati alla spiegazione di determinati fenomeni o fatti sperimentali, è un esercizio tipico del metodo scientifico.

Il modello è basato sulle seguenti assunzioni che corrispondono alle caratteristiche che un gas deve avere per poter essere considerato "ideale":

- il volume delle particelle è trascurabile rispetto al volume del recipiente che le contiene, le particelle cioè sono considerate puntiformi;

- le particelle non interagiscono tra di loro ed i loro urti con le pareti del recipiente in cui esse sono uniformemente distribuite sono elastici. Ciò implica che la velocità delle particelle rimane invariata nel tempo, cioè l'energia cinetica totale viene conservata;

- il movimento delle particelle è continuo e casuale.

Il comportamento di un gas si avvicina a questo modello quanto più la temperatura è elevata e la pressione bassa.
Tenendo conto di quanto detto e mediante l'utilizzazione delle definizioni di alcune grandezze fondamentali come forza, pressione, ecc., è possibile ricavare molte delle proprietà descritte dalle leggi sperimentali dei gas.
Si inizierà col determinare teoricamente un'espressione per calcolare la pressione esercitata da un generico gas.
Per far ciò verrà utilizzato un sistema semplificato al massimo consistente in un recipiente di forma cubica, mantenuto a temperatura costante T, due facce del quale sono schematizzate nella Figura 7.7. Inoltre, tre spigoli del recipiente, l, vengono fatti coincidere con un sistema di assi cartesiani ortogonali in cui è contenuta una sola particella gassosa di massa m e di velocità v_x lungo la direzione determinata dall'asse x.
Sappiamo che la pressione, per definizione, è data da una forza perpendicolare all'unità di superficie (P = F/S). Ricordando che F = ma, dove m è la massa ed a è l'accelerazione, ed ancora che a = v/t, dove v è la velocità e t il tempo, si ricava che F = mv/t, cioè che la forza è uguale alla variazione **della quantità di moto** (mv) nell'unità di tempo.
Applicando questi concetti alla particella in esame, considerando la sola componente della velocità lungo la direzione x, si osserva che quando essa si muove da una estremità della parete A (Figura 7.7) fino alla parete B e ritorna al punto di partenza, la variazione

del suo momento è uguale a: $(mv_X) - (-mv_X) = 2mv_X$. Infatti, quando la particella urta contro la parete B la sua velocità è $+ v_X$, mentre quando torna al punto di partenza essa è $-v_X$. La distanza percorsa dalla particella sarà uguale a 2l ed il tempo a $2l/v_X$. La forza esercitata dalla particella è quindi uguale a:

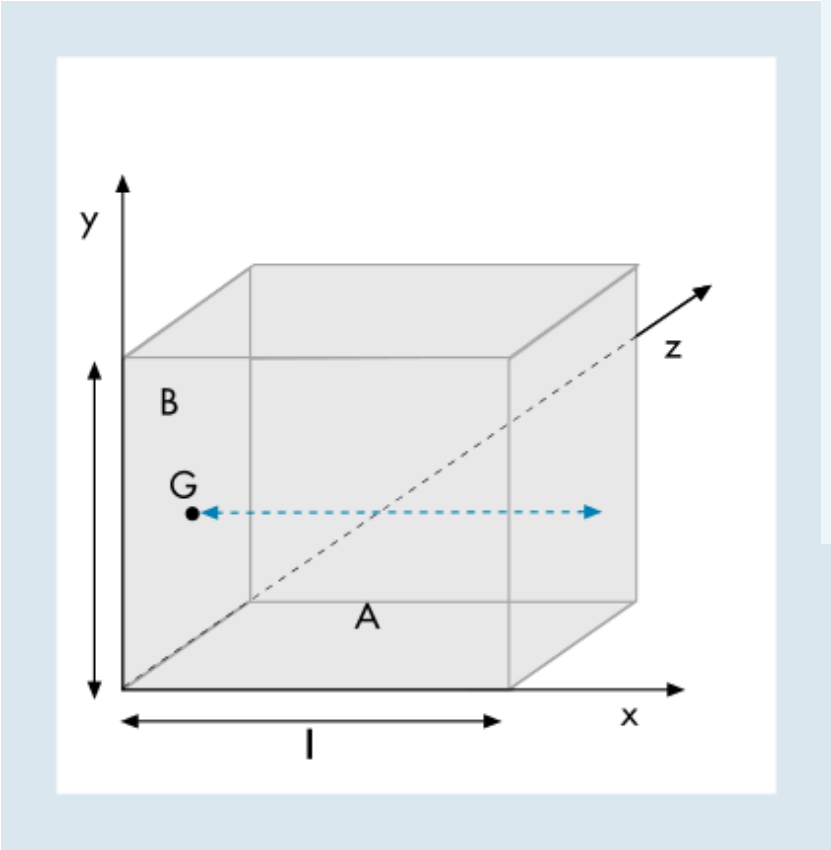


FIGURA 7.7 Rappresentazione di un recipiente cubico contenente una sola particella di gas, G, di massa m e di velocità v_X lungo la direzione determinata dall'asse x.

$$F_x = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$

mentre la pressione esercitata sulla faccia del cubo la cui superficie è uguale a l^2 è uguale a:

$$P_x = \frac{mv_x^2}{l \bullet l^2} = \frac{mv_x^2}{V}$$

dove V rappresenta il volume del cubo.
Considerando le altre due dimensioni si ha analogamente:

$$P_y = \frac{mv_y^2}{V} \qquad e \qquad P_z = \frac{mv_z^2}{V}$$

Se si ipotizza che nel recipiente è presente un numero di Avogadro (N) di particelle, è necessario introdurre il concetto di **velocità media**, v, poiché non tutte possiedono la stessa velocità (i simboli soprasegnati si riferiscono generalmente a valori medi.)
Bisogna considerare che gli urti fanno cambiare la loro velocità istante per istante e, pertanto, si deve parlare necessariamente di una distribuzione di **velocità**, cioè di una velocità media.
v^2 si definisce, invece, **velocità quadratica media** e può essere scomposta nelle sue tre componenti:

$$\overline{v}^2 = \overline{v}_x^2 + \overline{v}_y^2 + \overline{v}_z^2$$

Poiché si è ammesso che il moto è casuale, si può scrivere anche:

$$\overline{v}_x^2 = \overline{v}_y^2 = \overline{v}_z^2 = \overline{v}^2/3 \qquad (7.18)$$

Considerando un numero di Avogadro di particelle, N, le relazioni precedenti riguardanti la pressione diventano:

$$P_x = \frac{Nm\,\overline{v}_x^2}{V}; \qquad P_y = \frac{Nm\,\overline{v}_y^2}{V}; \qquad P_z = \frac{Nm\,\overline{v}_z^2}{V}$$

e tenendo conto della (7.18):

$$P_x = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}; \qquad P_y = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}; \qquad P_z = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}$$

Le tre espressioni sono uguali e quindi la pressione esercitata dal gas sulle tre facce del recipiente supposto cubico può essere rappresentata nel modo seguente:

$$P = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}$$

Si ha anche:

$$PV = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3} \qquad (7.19)$$

Anche per l'energia cinetica (cioè l'energia legata al movimento delle particelle), bisogna considerare il valore medio, E_{cin}, che per una mole di particelle gassose di massa m, risulta uguale alla seguente relazione:

$$\bar{E}_{cin} = 1/2Nm\bar{v}^2$$

Moltiplicando il numeratore ed il denominatore per 2, la relazione (7.19) può essere scritta:

$$PV = \frac{2Nm\bar{v}^2}{3 \bullet 2} = \frac{2\bar{E}_{cin}}{3}$$

Si è arrivati ad una espressione che rappresenta la legge di Boyle, cioè il prodotto PV è costante a temperatura costante ed è sempre uguale ai 2/3 dell'energia cinetica media.

Tenendo presente l'equazione di stato dei gas si può anche scrivere:

$$PV = RT = \frac{Nm\overline{v}^2}{3} = \frac{2\overline{E}_{cin}}{3}$$

da cui si ricava che $E_{cin} = 3/2RT$. Ricordando il significato di N (numero di Avogadro), m (massa della particella di gas) e mM (peso molecolare del gas) si ha anche che Nm = mM e quindi:

$$T = \frac{Nm\overline{v}^2}{3R} = \frac{mM\overline{v}^2}{3R} = \frac{2\overline{E}_{cin}}{3R}$$

Si può quindi concludere che:

"L'energia cinetica media e la velocità delle particelle sono strettamente legate alla temperatura e, in particolare, quanto più alta è la temperatura alla quale un gas si trova, tanto più elevate saranno l'$\overline{E}_{cin}$ e la $\overline{v}^2$ delle particelle che lo costituiscono"

Inoltre, a parità di temperatura, la velocità quadratica media e l'energia cinetica media sono costanti.
Si consideri ora il caso di due gas diversi A e B, che hanno pesi molecolari mM_A e mM_B, rispettivamente, e si trovino alla stessa temperatura. Le loro velocità quadratiche medie vengono indicate come v_A^2 e v_B^2.
Per quanto detto sopra, questi gas avranno la stessa energia cinetica media e quindi per una mole di ciascuno di essi si può scrivere:

$$\frac{1}{2} mM_A \overline{v}_A{}^2 = \frac{1}{2} mM_B \overline{v}_B{}^2$$

da cui:

$$\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \frac{\sqrt{mM_B}}{\sqrt{mM_A}}$$

che rappresenta l'espressione della legge di Graham.
Si considerino, invece, due volumi uguali di gas diversi, A e B, di massa m_A e m_B, alla stessa pressione e temperatura. Essi avranno energia cinetica media eguale, per cui:

$$(E_{A-B})_{cov} = \frac{1}{2}[E_{A-A} + E_{B-B}]$$

dove N_A e N_B rappresentano il numero delle particelle. Ma essendo $1/2m_A v_A^2 = 1/2m_B v_B^2$, anche $N_A = N_B$.
Si è così ricavato il principio di Avogadro (vedi Capitolo 1) che riguarda l'equivalenza tra **volumi** e **particelle** di gas:

"Volumi uguali di gas diversi, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle"

Il modello teorico dei gas ideali ha permesso quindi di esemplificare, mediante il semplice trattamento matematico utilizzato nella teoria cinetica dei gas, la potenza del metodo scientifico. Alcune delle leggi sperimentali sui gas, che sintetizzano le loro più importanti proprietà, sono state ricavate anche teoricamente.
Nell'Inserto 7.1 vengono riportate alcune grandezze, ricavate mediante l'uso della teoria cinetica, che sono legate alle collisioni tra le particelle di gas.

INSERTO 7.1

Valutazione della frequenza di collisioni

Quando avviene una qualsiasi reazione chimica, è evidente che i reagenti devono "urtarsi" prima che possa verificarsi la rottura e la formazione di legami. Da un punto di vista quantitativo è utile definire una grandezza conosciuta come **frequenza delle collisioni** *che indicheremo con il simbolo f e che ha come unità di misura quelle di tempo^{-1} (ad esempio s^{-1}).*

La teoria cinetica permette di calcolare questa grandezza come rapporto tra la velocità media di una particella ed il cosiddetto **cammino libero medio**, *λ, che rappresenta la distanza percorsa mediamente tra due urti consecutivi.*

Quest'ultimo ha quindi le dimensioni di una unità di lunghezza.

Un trattamento più approfondito della teoria cinetica, che esula dagli scopi di questo libro, conduce alla seguente formula di λ:

$$\lambda = \frac{1}{\pi\, n_0 d^2}$$

dove π ha il valore di 3,14, n_0 è il numero di particelle per millilitro (densità) e d è il diametro di ogni singola particella. Come si vede, il cammino libero medio è inversamente proporzionale alla densità ed alla dimensione delle particelle, ma a causa dell'incertezza con la quale si possono conoscere queste grandezze, viene determinato soltanto il suo ordine di grandezza.

Se si vuole avere un'idea approssimativa dell'ordine di grandezza del cammino libero medio, si consideri che in condizioni normali il numero di particelle per millilitro è circa $2 \cdot 10^{19}$ ed il loro diametro è dell'ordine di 10^{-6} cm. Il numero di particelle si può ricavare ricordando che una mole di particelle di gas ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) occupa in condizioni normali un volume di 22.414 ml:

$$22.414\ ml : 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1\ ml : x$$

da cui $x \cong 2 \cdot 10^{19}$.

Quindi, sostituendo nell'espressione di λ si ha:

$$\lambda = \frac{1}{3{,}14 \cdot 2 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-12}} \cong 10^{-6}\ m$$

Per quanto riguarda la **frequenza delle collisioni**, *f, subite da una particella gassosa, basta dividere la sua velocità media che è di circa 500 m • s^{-1} a 0°C e 1,0 atm per il valore del cammino libero medio:*

$$f = \frac{500\ m \bullet s^{-1}}{10^{-6}\ m} = 5 \bullet 10^{8}\ s^{-1}$$

Si è giunti quindi alla conclusione che una particella percorre circa 10^{-6} m tra due urti ed il numero di collisioni è circa dell'ordine di grandezza di centinaia di milioni al secondo.

Lo studio della teoria cinetica ha evidenziato che, per i sistemi formati da un numero elevato di particelle, è necessario considerare la media di alcune grandezze che le caratterizzano, come ad esempio la velocità e l'energia cinetica. Nel prossimo paragrafo verrà introdotta una "Legge di distribuzione" che, nel caso della velocità delle particelle di un gas, si chiama anche **"Legge di distribuzione delle velocità molecolari o di Maxwell–Boltzmann"**.

7.5 Distribuzione delle velocità di Maxwell–Boltzmann

Ludwig Boltzmann (1844 - 1906)

Il problema della distribuzione dei valori di alcune grandezze ed in particolare della velocità dei gas fu affrontato, intorno al 1860, da J.C. Maxwell con i metodi della meccanica statistica e più tardi da L. Boltzmann con quelli della meccanica quantistica. Entrambi giunsero a conclusioni analoghe; infatti l'apparente contraddizione tra l'esistenza di stati quantici per le energie cinetiche delle particelle di gas ipotizzata da Boltzmann ed il fatto che questi valori di energia sembrano essere continui, dipende semplicemente dal fatto che il numero delle molecole considerate è in genere molto elevato. I risultati di questi studi possono essere rappresentati mediante un grafico (vedi Figura 7.8), dove in ascissa sono riportati i valori delle velocità ed in ordinata la grandezza N_V che rappresenta la frazione di particelle che possiede velocità v.

Ciascuna curva ha la forma di una campana asimmetrica e l'area della superficie compresa tra l'asse delle ascisse e la curva stessa rappresenta il numero totale di particelle, N.

Dal grafico si osserva che il numero di particelle aventi velocità molto basse o molto alte è relativamente piccolo. La maggior parte delle particelle ha velocità comprese entro un intervallo alquanto limitato nell'intorno del massimo della curva e l'ascissa

corrispondente a questo massimo corrisponde al valore più probabile di velocità, v_p.
In una trattazione più dettagliata della teoria cinetica si fa uso anche della velocità quadratica media, v^2 , oltre alla velocità media, v (che rappresenta la media aritmetica di tutte le velocità), ed alla velocità più probabile, v_p.
È interessante osservare l'andamento della distribuzione delle velocità al variare della temperatura. In Figura 7.8 le due curve rappresentano la distribuzione delle velocità a due temperature T_1 e T_2 con $T_2 > T_1$. Si può notare uno spostamento verso destra ed un appiattimento della curva alla temperatura più elevata. All'aumentare della temperatura, cioè, i valori della velocità più probabile e della velocità media aumentano, ma diminuisce percentualmente la frazione di particelle che le possiedono.
Poiché l'integrale definito della curva, calcolato tra due generiche velocità molecolari v_1 e v_2 indica il numero di particelle con velocità comprese tra v_1 e v_2, nella seconda curva il numero delle particelle che possiedono velocità molto basse diminuisce, mentre quello delle particelle con velocità molto alte aumenta.
Mediante la teoria di Maxwell–Boltzmann si può calcolare N_V, ma nello studio delle reazioni chimiche è più importante conoscere l'energia cinetica mediadelle molecole, E_{cin}, piuttosto che la loro velocità, anche se queste due grandezze sono correlate dalla relazione $E_{cin} = 1/2mv^2$. Invece di N_V viene quindi generalmente determinata la grandezza N_E, che rappresenta la frazione di particelle che hanno energia cinetica uguale o maggiore di E:

$$N_E = Ne^{-E/RT}$$

N rappresenta il numero totale di particelle, e è la base dei logaritmi naturali, E indica un determinato valore di energia cinetica, R è la costante generale dei gas e T la temperatura assoluta. Come si può notare, N_E aumenta esponenzialmente all'aumentare della temperatura. Inoltre, tutte le considerazioni fatte osservando le curve riportate in Figura 7.8 sono ricavabili mediante questa espressione che è la loro rappresentazione analitica.

Bisogna notare che la legge di Maxwell–Boltzmann può essere estesa a tutti quei processi chimici e fisici che dipendono dalla frazione di particelle con una ben definita energia.

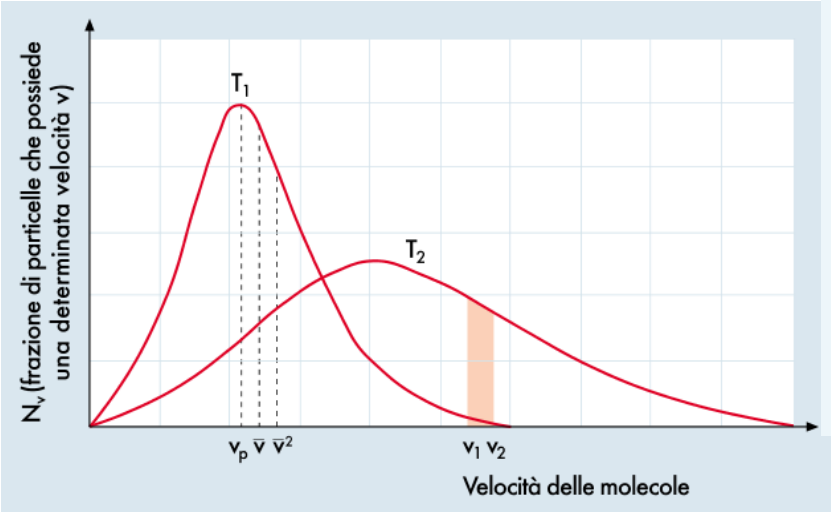


FIGURA 7.8 Distribuzione secondo Maxwell–Boltzmann delle velocità delle molecole di O_2 a due temperature diverse.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

7.6 I gas reali. L'equazione di van der Waals

In questo paragrafo saranno presentati i gas reali e discusse le loro proprietà più importanti.

Johannes Diderik van der Waals (1837 - 1923)

Il comportamento ideale è un'astrazione ed un modo per verificare se un gas si comporta idealmente è quello di calcolare il cosiddetto **fattore di compressibilità o comprimibilità**, PV/RT. Per una mole di gas ideale si ricava facilmente dall'equazione di stato che il fattore di compressibilità deve sempre essere uguale ad 1. Per una mole di gas reale, invece, questo rapporto è generalmente diverso da 1. L'andamento del fattore di compressibilità in funzione della pressione è riportato in Figura 7.9.

Osservando questa figura si comprende che il comportamento di tutti i gas ideali è lo stesso e viene rappresentato da una retta tratteggiata parallela all'asse x (per qualunque valore della pressione il fattore di compressibilità è sempre uguale ad uno), mentre quello dei gas reali può variare anche sensibilmente a seconda della loro natura chimica. I due comportamenti rappresentati in figura si riferiscono a due generici gas reali.

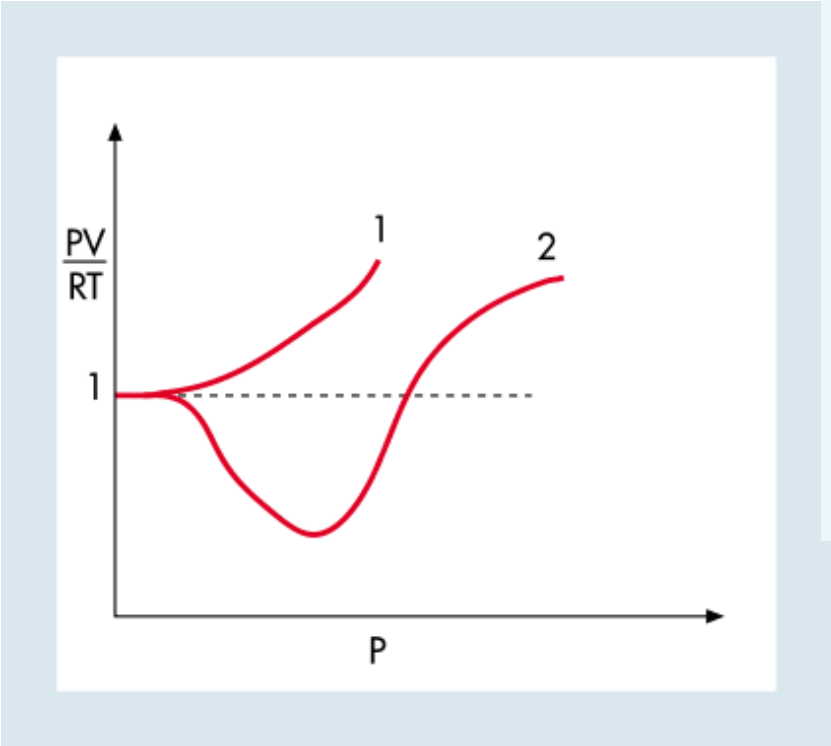


FIGURA 7.9 Rappresentazione del fattore di compressibilità PV/RT in funzione della pressione per un gas ideale (linea tratteggiata) e per due gas reali.

Nel caso della curva 1 il valore del fattore di compressibilità è sempre > 1, qualunque sia il valore della pressione. Dalla curva 2 si vede, invece, che il fattore di compressibilità assume valori più piccoli alle pressioni più basse, passando per un minimo, e più grandi di 1 alle pressioni più elevate. A pressioni molto basse il comportamento del gas 2, come quello del gas 1, è simile a quello di un gas ideale.

Il comportamento della curva 1 mostra chiaramente che, a parità di pressione, il volume del gas reale considerato è sempre maggiore di quello teorico ideale. Questo tipo di comportamento è caratteristico dei gas cosiddetti **incoercibili**.

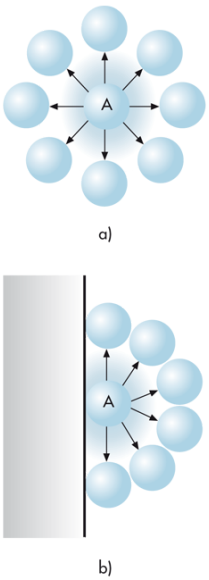


FIGURA 7.10 Rappresentazione delle forze intermolecolari in un gas reale: a) all'interno della

massa gassosa; b) quando una particella urta la parete di un recipiente dando origine alla pressione.

Il comportamento, invece, mostrato dalla curva 2 indica che, a seconda della pressione, si ha un comportamento da gas ideale (tratto iniziale della curva), un comportamento da gas reale (PV/RT < 1), in cui il volume è minore di quello teorico ideale (comportamento che è caratteristico dei gas cosiddetti **coercibili**) ed infine un comportamento da gas reale (PV/RT > 1), in cui il volume è maggiore di quello teorico ideale che è caratteristico, come detto sopra, dei gas incoercibili.
Si deduce, quindi, che solo a pressioni molto basse il comportamento di un gas reale si avvicina a quello ideale.
Per ogni tipo di gas, inoltre, esiste una temperatura caratteristica detta **di Boyle** alla quale si passa dal comportamento ideale a quello reale.
Mentre per i gas ideali esiste un'unica equazione, cioè l'equazione generale di stato, che ne descrive il comportamento, per i gas reali non è possibile ottenere un'equazione generale valida universalmente.
Esistono parecchie equazioni ricavate sperimentalmente. Parleremo solo di quella detta di **van der Waals**, che si ricava apportando delle correzioni all'equazione generale di stato dei gas ideali.
Poiché per i gas reali deve essere considerato il volume proprio delle particelle e la natura delle interazioni che si manifestano tra di esse, i valori della pressione e del volume osservati, che indicheremo P_{reale} e V_{reale}, devono essere corretti rispetto a quelli ideali.
Per ottenere il volume a disposizione di un gas reale, bisogna considerare il volume occupato dalle singole particelle.

Quest'ultimo non è uguale al volume geometrico delle molecole, ma al cosiddetto volume di ingombro o **covolume** che è circa quattro volte il volume geometrico. Quindi, il volume occupato da n moli di gas sarà uguale al volume ideale più il covolume moltiplicato per il numero di moli. La correzione da apportare nell'equazione generale di stato dei gas ideali sarà: $V_{ideale} = V_{reale} - n \times \mathbf{b}$.

Per quanto riguarda la correzione da apportare alla pressione osservata bisogna considerare solo le interazioni di tipo attrattivo che si esercitano tra le particelle. Il campo di applicabilità dell'equazione di van der Waals, infatti, è a pressioni non molto alte, cioè quando le particelle non sono molto vicine l'una all'altra e le interazioni repulsive sono trascurabili rispetto a quelle attrattive.

In Figura 7.10 si può vedere come agiscono queste forze intermolecolari. Se si considera una particella all'interno della massa gassosa, si può osservare che la risultante delle interazioni su di essa è nulla poiché esse sono uguali in intensità e verso in tutte le direzioni. Quando la particella urta la parete, la risultante non è nulla e la forza con la quale essa urta sarà minore rispetto a quella esercitata dal gas ideale in cui mancano le interazioni attrattive con le altre particelle. Di conseguenza anche la pressione esercitata dal gas reale sarà minore rispetto a quella esercitata dal gas ideale e la correzione da apportare sarà un termine positivo additivo. Per trovare tale termine, è necessario fare un ragionamento abbastanza semplice.

La pressione dipende non solo dalla densità del gas, n/V, dove n rappresenta il numero di moli delle particelle e V il volume del recipiente, ma anche dalle particelle che circondano ciascuna di

quelle che urtano la parete, cioè ancora dalla densità, n/V. Inoltre bisogna tener conto di un fattore **a** che è caratteristico di ogni singolo gas, poiché esso è legato al tipo di interazioni, cioè alle caratteristiche chimico–fisiche delle particelle di gas. Quindi il termine cercato sarà uguale ad $\mathbf{a(n^2/V^2_{\ reale})}$ ed il valore della pressione reale deve essere corretto con questo termine additivo.
Tenendo conto, pertanto, di queste correzioni, l'equazione di stato di van der Waals per i gas reali può essere scritta come segue:

$$(V_{reale} - nb)\ (P_{reale} + an^2/V^2_{reale}) = nRT$$

Questa equazione non è generale e contiene due parametri (a, b) che sono specifici per ogni tipo di gas. Conoscendo a e b, è possibile utilizzare l'equazione in modo simile all'equazione generale di stato dei gas ideali.
Un'altra caratteristica che evidenzia meglio le differenze tra gas reali ed ideali è il fenomeno della **liquefazione**, di cui si parlerà nel prossimo paragrafo.

7.7 La liquefazione dei gas

Da quanto detto, è evidente che il comportamento dei gas si avvicina a quello descritto dal modello dei gas ideali solo ad alte temperature e a basse pressioni. Quando invece un gas si trova a basse temperature e ad alte pressioni, le particelle sono vicine una all'altra e le forze intermolecolari non possono essere trascurate. In queste condizioni è possibile il cambiamento di stato detto **liquefazione**, dovuto all'aumentata intensità delle interazioni attrattive tra le particelle che danno origine alla fase liquida. Bisogna notare che all'interno di un liquido, a differenza dei gas, può esistere a volte un certo ordine che è invece la caratteristica fondamentale di certi tipi di solidi (Capitolo 10).

Ciascun sistema gassoso si comporta in modo particolare trasformandosi in liquido: esiste una temperatura, diversa da gas a gas, che viene detta **temperatura critica, T_c,** al di sopra della quale il gas non può essere liquefatto, qualunque sia la pressione alla quale è sottoposto.

In Figura 7.11 si può osservare un diagramma dove si riporta la variazione della pressione in funzione del volume per CO_2 a varie temperature. Questi diagrammi vengono detti "**diagrammi di Andrews**" o "**isoterme di Andrews**" dal nome dello studioso che si interessò per primo di questi sistemi.

Le sostanze che abbiamo chiamato gassose in realtà dovrebbero chiamarsi **aeriformi**. Infatti, esse si chiamano **gas** solo quando si trovano al di sopra della temperatura critica, mentre quando sono

al di sotto si chiamano **vapori.** I gas non sono liquefacibili a differenza dei vapori e la temperatura critica, caratteristica per ogni sostanza, è una sorta di spartiacque.
Si può osservare che le isoterme a T_1, T_2 e T_3 della Figura 7.11 sono rappresentazioni della legge di Boyle. L'isoterma alla temperatura $\mathbf{T_c}$ si chiama **isoterma critica**, ed essa presenta l'andamento tipico di un gas ideale (simile a quello mostrato dalle isoterme a T_1, T_2 e T_3) per pressioni relativamente basse, mentre quando si raggiunge il punto C (detto **punto critico**), corrispondente alla **pressione critica, $\mathbf{P_c}$** ed al **volume critico, $\mathbf{V_c}$**, si ha la trasformazione del vapore nel cosidetto fluido supercritico. Questo stato di aggregazione della materia, che comunque non verrà trattato in questo libro, presenta caratteristiche intermedie tra quelle di un vapore e quelle di un liquido. Da questo punto in poi, la curva diventa quasi verticale e, mano a mano che la pressione aumenta, il volume diminuisce poco perché il fluido supercritico è molto meno comprimibile del vapore. La temperatura critica ha un valore caratteristico per ogni sostanza e, ad esempio, per CO_2 essa è uguale a 304 K, per O_2 a 154 K e per H_2O a 647 K.

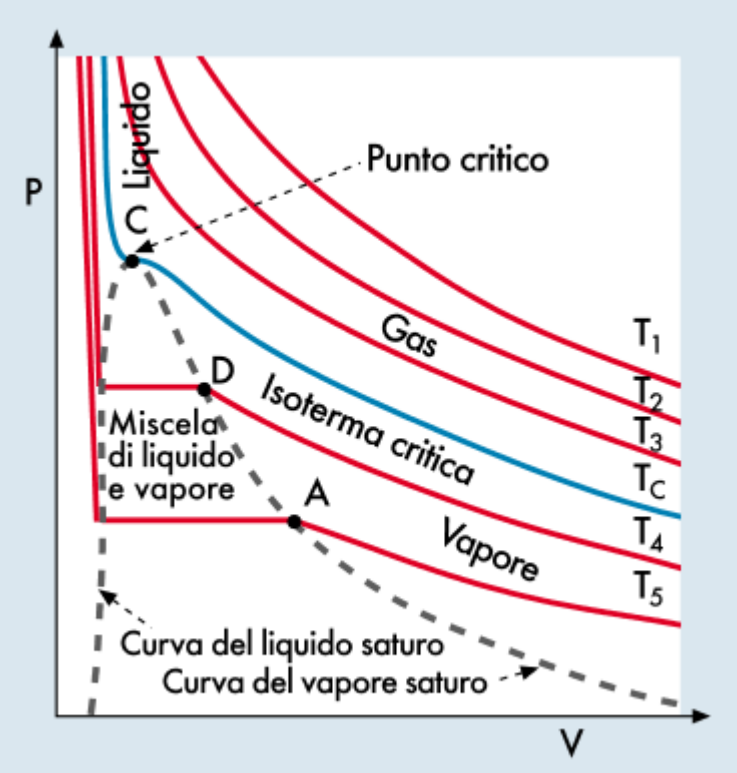


FIGURA 7.11 Diagramma di Andrews: rappresentazione della variazione P–V a varie temperature per il diossido di carbonio.

Al di sotto della isoterma critica, le isoterme (ad esempio quelle a T_4 e T_5) sono caratterizzate da un tratto orizzontale di lunghezza crescente al diminuire della temperatura. In questo tratto la pressione si mantiene costante nonostante il volume diminuisca a causa della trasformazione progressiva in liquido.
Concludendo, il diagramma presenta quattro comportamenti diversi:

a. al di sopra della isoterma critica si nota un comportamento da gas (isoterme a T_1, T_2 e a T_3);
b. al di sotto della isoterma critica e a destra della campana (isoterme a T_4 e a T_5), si ha

un comportamento tipico da vapore e nei punti A e D inizia la sua liquefazione;

c. all'interno della campana tratteggiata, che presenta un massimo in C, esiste la miscela vapore–liquido;
d. al di fuori della campana e al di sotto del ramo di sinistra dell'isoterma critica, si può osservare un andamento delle curve che è tipico di un liquido.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

7.1 Un gas è contenuto in un recipiente di 12,5 dm^3 alla pressione di 1,2 atm. Se questo recipiente viene collegato con un altro, inizialmente vuoto, del volume di 6250 ml, il gas si distribuisce nei due recipienti ad una nuova pressione.

a) Calcolare la nuova pressione in Pa, se l'operazione si svolge a temperatura costante;

b) se si vuole che la nuova pressione sia esattamente 1,0 atm, calcolare il valore del volume in dm^3 del recipiente di espansione, ammettendo che la temperatura sia sempre costante.

7.2 Un gas occupa un volume di 10,0 l alla pressione di 850,0 torr e alla temperatura di 27°C.

a) Calcolare la temperatura a cui il volume diventa 7,5 l, a pressione costante;

b) calcolare la pressione in Pa a cui il volume resta costante (10 l) alla temperatura di 50°C.

7.3 Si abbia un campione di aria del volume di 0,100 m^3, misurato a livello del mare, cioè a 22°C e a 0,95 atm. Considerando questo campione a circa 10 km di altezza, cioè a –50°C e a 30.000 Pa, calcolare il valore del volume in queste condizioni.

7.4 Un alimento è conservato in un recipiente del volume di 1,0 l, alla temperatura di 20°C, "sotto vuoto" alla pressione di $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ torr. Calcolare: a) il numero di molecole di aria nel recipiente; b) il numero di molecole di O_2 e di N_2, sapendo che l'aria è composta approssimativamente dal 20% in volume di ossigeno e dall'80% in volume di azoto.

7.5 Il gas etene (un idrocarburo formato solo da C e H) ha la seguente composizione percentuale in peso: 85,62% di C e 14,38% di H. La densità di questo gas, a 50°C e a 81.060 Pa, è 0,847 g/l. Determinare la formula dell'etene.

7.6 Il potassio metallico reagisce, ad una certa temperatura, con l'N_2 secondo questa reazione:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

Un campione di potassio metallico viene posto in un recipiente pieno di N_2 alla pressione di 1,23 atm. Quando la reazione è finita si trova una pressione di 0,93 atm.

Calcolare il rapporto tra le masse in grammi di azoto e potassio che hanno reagito.

7.7 Si abbia un campione di H_2 del volume di 6,0 l, un altro di N_2 del volume di 1,0 l ed un altro di CO_2 del volume di 2,0 l. Questi gas sono tutti alla pressione di 1,60 atm ed alla temperatura di 27°C e vengono trasferiti in un recipiente di 10,0 l alla stessa temperatura.

a) Calcolare le pressioni parziali e la pressione totale del nuovo recipiente;

b) se si suppone che la seguente reazione avvenga in modo completo:

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \longrightarrow 2\,NH_{3(g)}$$

calcolare le pressioni parziali di tutti i gas presenti dopo la reazione e la pressione totale, se la temperatura resta costante.

7.8 Una miscela di gas è formata da 1,0 g di He, 1,0 g di CH_4 e 1,0 g di N_2 ed è contenuta in un recipiente, avente il volume di 1500

ml, che si trova alla pressione di 116.000 Pa. Con un procedimento chimico, l'N_2 viene completamente allontanato dalla miscela. Calcolare:

a) le pressioni parziali dei componenti la miscela prima dell'allontanamento dell'N_2;

b) le pressioni parziali e la pressione totale dopo l'allontanamento dell'N_2.

Esprimere le pressioni in atm e considerare che l'operazione è stata compiuta a temperatura costante.

7.9 Due contenitori porosi identici contengono uno H_2 e l'altro CO_2, alla stessa pressione e temperatura. Si trova che dal contenitore contenente CO_2 sono diffusi in un giorno 2,3 ml. Calcolare il volume di H_2 diffuso dall'altro contenitore nello stesso tempo.

7.10 Una miscela è formata da CO e CO_2. 2,5 ml di questa miscela diffondono da un recipiente, avente un setto poroso, in 256 s. Lo stesso volume di Ne diffonde da un recipiente analogo, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, in 200 s.

Sapendo che la miscela è alla pressione di 111.500 Pa, calcolare:

a) la composizione percentuale in peso della miscela;

b) le pressioni parziali di CO e CO_2 in atm.

7.11 Un recipiente contiene idrogeno a 25 °C e ad una pressione di 10,0 atm. Calcolare la pressione se si riscalda il recipiente fino a 90 °C.

7.12 A 25 °C e 890 torr, una certa quantità di CO_2 occupa un volume di 125,0 litri. Calcolare il volume che questo stesso gas occuperebbe in condizioni normali.

7.13 In un recipiente di 10,0 l mantenuto a 30 °C, inizialmente vuoto, si introducono 30,0 g di elio, 16,0 g di ossigeno e 40,0 g di monossido di carbonio. Calcolare la pressione totale, le pressioni parziali e le frazioni molari di ciascun gas presente nella miscela.

7.14 Calcolare il volume di ossigeno, misurato in condizioni normali, necessario per la combustione completa di 5,00 l di etano (C_2H_6) misurati a 25 °C e 740 torr.

7.15 La combustione degli idrocarburi, come ad esempio il metano (CH_4), può essere completa, con formazione di CO_2 e vapore d'acqua o incompleta con formazione di CO e vapore d'acqua. Calcolare il volume di ossigeno, misurato a 25 °C e 700 torr, necessario per la combustione (a) completa o (b) incompleta di 48 g di metano.

7.16 L'ossigeno, O_2, può trasformarsi in ozono, O_3, per azione di radiazioni di opportuna energia. Se si fa passare una tale radiazione attraverso un recipiente dove è contenuto O_2 alla pressione di 2 atm, si osserva, dopo un certo tempo, una diminuzione della pressione fino a 1,5 atm. Supponendo che la temperatura si sia mantenuta costante durante tutto il processo, determinare le frazioni molari di O_2 e O_3 nella miscela finale.

7.17 Supponendo che l'equazione di van der Waals possa essere utilizzata, calcolare il numero di moli di metano contenuti in un recipiente di 30 l alla pressione di 890 torr ed alla temperatura di 300 °C. Utilizzare i seguenti valori per le costanti di van der Waals: a= 2,25; b = 0,0428.

7.18 Due recipienti chiusi, mantenuti alla stessa temperatura, sono collegati attraverso un rubinetto. Il volume di uno dei due è 6,0 l ed esso contiene CO alla pressione di 800 torr, mentre il secondo contiene CO_2 alla pressione di 1,3 atm. Dopo l'apertura

del rubinetto, la pressione finale risulta eguale a 930 torr. Determinare il volume del secondo recipiente, le frazioni molari di CO e CO_2 nella miscela e le loro pressioni parziali.

7.19 L'aria contiene i seguenti gas all'incirca nelle seguenti percentuali in volume: 21% di O_2, 78% di N_2, 1% di Ar. Calcolare la sua densità in condizioni normali. I pesi atomici, espressi in uma sono:

O (16); N (14); Ar (40)

7.20 L'amminoacido alanina ha formula molecolare $C_3H_7NO_2$. Quando questo composto è presente in eccesso nel fegato può subire un processo di deamminazione ossidativa con formazione di acido piruvico come di seguito schematizzato:

$$2\,C_3H_7NO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,C_3H_4O_3 + 2\,NH_3$$

Calcolare la massa di O_2 necessaria ad ossidare 1 g di alanina ed il volume di ammoniaca formatasi (t = 37 °C e P = 755 mmHg).

7.21 In un recipiente di 3 litri a 127°C vengono introdotti 1,5 g di H_2 e 55 g di N_2. Calcolare le pressioni parziali e la pressione totale.

7.22 Calcolare la massa di un gas avente densità 0,997 g • l^{-1} a 135 °C e 4.81 • 10^4 Pa, che occupa il volume di 7.45 l alla temperatura di 50,5 °C e alla pressione di 1,85 atm.

7.23 Il biossido di carbonio reagisce con il biossido di sodio (superossido di sodio) secondo la reazione da bilanciare:

$$NaO_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + O_2$$

Calcolare:

a) i g di NaO_2 che reagiscono con 12 l di CO_2 a 25°C e 150 torr;

b) i litri di O_2 in c.n. che si liberano in questa reazione.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8 Termodinamica chimica: Primo principio e termochimica

Introduzione

Nei capitoli precedenti abbiamo descritto come si è arrivati a determinare l'esistenza degli atomi e come sia stato ottenuto un modello plausibile della loro struttura. Abbiamo anche visto come la conoscenza della configurazione elettronica dei vari elementi dia una spiegazione relativamente alla formazione dei legami chimici tra i singoli atomi e permetta quindi di prevedere le trasformazioni della materia a livello microscopico.
Nei prossimi due capitoli ci interesseremo di una disciplina, la **termodinamica**, che, pur non essendo specifica della chimica in senso stretto, permette di descrivere l'andamento dei fenomeni fisici e chimici senza entrare nella descrizione della natura intima della materia. Sebbene il suo nome sia etimologicamente legato ad un "movimento di calore", l'argomento che tratta prevalentemente è l'energia.
La termodinamica si interessa di proprietà macroscopiche come la temperatura, il volume, la pressione, la composizione chimica, che possono essere ricavate

attraverso misure abbastanza semplici, senza tenere conto della costituzione degli atomi o delle molecole. Oltre a non interessarsi della descrizione della materia, la termodinamica non prende in considerazione neanche il parametro “tempo”.
La termodinamica è basata su tre principi generali (in realtà essa è basata su due principi e su un teorema, che si riferisce ad alcune caratteristiche dell’entropia, che è meglio conosciuto come terzo principio della termodinamica) che racchiudono le osservazioni sperimentali del comportamento di due grandezze, l’entalpia e l’entropia, nelle trasformazioni fisiche o chimiche della materia. Con l’ausilio della termodinamica è possibile prevedere:

- se una reazione chimica può aver luogo,

- se la reazione sarà accompagnata da sviluppo o da assorbimento di energia,

- se sarà raggiunto uno stato di equilibrio e quale sarà la composizione dei reagenti e dei prodotti (la termodinamica studia in particolare i sistemi fisici e chimici all’equilibrio).

Per rispondere a queste domande, occorre conoscere l’influenza dell’entalpia e dell’entropia sui processi chimici e sapere come queste due grandezze possano combinarsi in un’altra grandezza, l’energia libera, la cui variazione fornisce un’indicazione precisa sulla spontaneità o meno di una reazione chimica.

8.1 Sistemi, stati e funzioni di stato

Quando si conduce un esperimento, è conveniente prendere in esame solo quella parte dell'universo che ci interessa e isolarla da ogni perturbazione che può provenire dall'esterno. Chiamiamo **sistema** quella parte limitata dell'universo della quale vogliamo studiare le proprietà e **intorno del sistema** tutto quello che lo circonda. Se per esempio studiamo le proprietà di una soluzione acquosa contenuta in un pallone di vetro, il contenuto del recipiente costituirà il sistema mentre il recipiente ed il resto dell'universo costituiranno l'intorno o **ambiente**.

Un sistema si dice **isolato** se non può scambiare con l'esterno né energia né materia (il sistema e il suo ambiente costituiscono un sistema isolato), **chiuso** se può scambiare solo energia e non materia, **aperto** se può scambiare sia energia che materia. Un esempio di sistema isolato è rappresentato da una certa quantità di acqua contenuta in un recipiente accuratamente tappato e isolato termicamente: lo stesso sistema sarebbe chiuso senza l'impiego dell'isolamento termico e aperto se venisse tolto anche il tappo.

L'insieme delle proprietà che caratterizzano un sistema termodinamico, come la temperatura, la pressione e la composizione chimica, ne definisce lo **stato**. Queste proprietà vengono indicate come **variabili di stato** o **funzioni di stato** perché dipendono solo dallo stato del sistema e non dalla sua storia. Per descrivere completamente lo stato di un sistema basta un numero minimo di variabili di stato: per esempio nel caso di un gas ideale basta conoscere solo tre delle quattro variabili che lo

definiscono (numero di moli, temperatura, pressione e volume) poiché la quarta è ricavabile dall'equazione di stato.
Le funzioni di stato che definiscono un sistema si distinguono in grandezze **estensive** ed **intensive.** Le grandezze estensive (volume, massa, calore, ecc.) dipendono dalla quantità di materia considerata e sono additive; le grandezze intensive (temperatura, pressione, densità, ecc.) sono invece indipendenti dalla massa del sistema e non sono additive.
Le funzioni di stato hanno, inoltre, varie altre proprietà, alcune delle quali sono illustrate qui di seguito:

– la loro variazione dipende soltanto dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema. Inoltre, per gli studi di termodinamica, se un sistema passa da uno stato iniziale A ad uno finale B (A → B), non è importante conoscere il valore assoluto delle funzioni di stato associate allo stato A e a quello B, ma solo la loro variazione indicata con Δ;

– se si ha la trasformazione inversa, cioè (**B** → **A**), la variazione è –Δ.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.2 Energia, lavoro, calore

Il **primo principio della termodinamica** riguarda la relazione che esiste tra energia interna, lavoro e calore. Prima di illustrare questo principio è opportuno parlare brevemente di cosa si intende per queste grandezze e illustrarne alcune caratteristiche.

L'**energia** è una proprietà di ogni corpo e può essere definita come la capacità di compiere un **lavoro** oppure di fornire **calore**. Per esempio, l'aria compressa in una camera d'aria possiede energia poiché, espandendosi in caso di foratura, è in grado di eseguire un lavoro per vincere la pressione atmosferica. Un combustibile possiede energia perché la sua combustione fornisce calore che può anche essere utilizzato per compiere lavoro, ad esempio per far muovere un'automobile.

Il contenuto energetico immagazzinato in un corpo si manifesta sotto varie forme di energia, alcune delle quali sono definite ed illustrate qui di seguito.

L'**energia cinetica** (E_{cin}) è l'energia associata al movimento di un corpo. Nel caso di una particella di massa **m** e di velocità **v**, essa è uguale a:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} mv^2$$

L'**energia potenziale** è legata alla posizione ed è dovuta alle interazioni attrattive e repulsive tra le varie particelle. Un sistema formato da due atomi di idrogeno distanti tra di loro ha per

esempio un'energia potenziale maggiore del sistema formato dai due atomi legati nella molecola H_2.

L'**energia di legame**, come già detto (Capitolo 4), è l'energia necessaria per spezzare una mole di legami, ottenendo nel caso di molecole biatomiche AB, una mole di atomi A e una mole di atomi B.

L'**energia interna**, **E**, è l'energia totale che un sistema possiede ad una determinata temperatura e rappresenta l'insieme di tutte le sue forme di energia, cioè la somma dell'energia cinetica delle sue molecole, dell'energia potenziale dipendente dalle forze intramolecolari, dell'energia cinetica e potenziale degli elettroni e dei nuclei. L'energia interna è una funzione di stato estensiva e pertanto, nonostante non sia possibile determinare il valore assoluto del contenuto di energia di un sistema in un determinato stato, è tuttavia possibile determinare le variazioni di energia interna ΔE conseguenti al passaggio del sistema stesso da uno stato ad un altro.

Gli atomi e le molecole di una sostanza possono essere visti come microscopici contenitori di energia. Nelle reazioni chimiche occorre rompere i legami delle molecole dei reagenti e creare i legami delle molecole dei prodotti. I prodotti possono avere un contenuto maggiore di energia rispetto ai reagenti: in questo caso occorrerà fornire energia ai reagenti per ottenere i prodotti. Può verificarsi il caso contrario, cioè che i prodotti abbiano un contenuto energetico minore dei reagenti, e in questo caso verrà liberata dell'energia nell'ambiente circostante. L'energia assorbita o ceduta durante un processo chimico dipende quindi dalla natura chimica dei reagenti e dei prodotti. Una reazione è detta

endotermica se assorbe calore dall'esterno, **esotermica** se lo cede.
Il **lavoro** è una forma di energia ed esso può essere di diversa natura: meccanico, elettrico, magnetico, ecc. Il lavoro meccanico, **W**, è definito come il prodotto della forza F per lo spostamento s:

$$W = F \bullet s$$

In termodinamica è molto importante il lavoro legato alle variazioni di volume. Se consideriamo un gas chiuso in un cilindro munito di un pistone che esercita una pressione P su di esso, quando riscaldiamo il sistema il gas si espanderà a pressione costante spostando lo stantuffo di una quantità s. Se A è la sezione del cilindro, è possibile calcolare il lavoro messo in gioco durante l'espansione ricordando che la pressione non è altro che una forza per unità di superficie:

$$P = \frac{F}{A}$$

Il lavoro può essere quindi espresso come:

$$W = F \bullet s = \frac{F}{A} \bullet A \bullet s$$

e poiché A • s non è altro che la variazione di volume ΔV del cilindro, si ricava:

$$W = P \bullet \Delta V$$

ESEMPIO 8.1

Determinare il lavoro compiuto da un gas che si espande da un volume iniziale di 5 litri a un volume finale di 10 litri contro una pressione esterna di 1 atmosfera.

Indichiamo con V_1 = 5 l il volume iniziale e con V_2 = 10 l il volume finale. La variazione di volume ΔV sarà:

$$\Delta V = (10 - 5)\ \mathrm{l} = 5\ \mathrm{l}$$

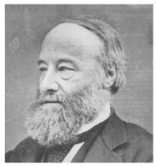
Essendo P la pressione esterna, pari ad 1 atm, il lavoro W risulta:

$$W = P \bullet \Delta V = 1 \bullet 5 = 5\ \mathrm{l} \bullet \mathrm{atm}$$

Se il gas si espandesse nel vuoto, la pressione P' esercitata sul gas sarebbe nulla, per cui il lavoro sarebbe 0. Infatti:

$$W = P' \bullet \Delta V = 0 \bullet \Delta V = 0$$

Se consideriamo un'espansione infinitesima, il lavoro infinitesimo che corrisponde alla variazione infinitesima di volume sarà:



James Prescott Joule (1818-1889)

$$\delta W = PdV$$

Per calcolare il lavoro fatto in uno spostamento finito da V_1 a V_2, occorre sommare tutti questi valori infinitesimi, quindi:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Questa formula permette di calcolare il lavoro se si conosce la relazione che lega la pressione e il volume del gas (vedi Capitolo

7). Se la pressione è costante durante l'espansione, è possibile portare P fuori dal segno di integrale, cioé:

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P\,(V_2 - V_1) = P\,\Delta V$$

e si ottiene nuovamente l'espressione trovata precedentemente.

Il simbolo δ indica che il differenziale di W non è un **differenziale esatto** poiché il lavoro non è una funzione di stato e quindi il suo valore dipende dal modo in cui avviene la trasformazione. Per illustrare questo aspetto ci riferiamo alla Figura 8.1 a e b nella quale sono mostrate due trasformazioni da uno stato iniziale P_1, V_1 ad uno stato finale P_2, V_2. Nella Figura 8.1a inizialmente la pressione viene variata da P_1 a P_2, tenendo costante il volume e successivamente il volume viene variato da V_1 a V_2, alla pressione costante P_2. Nella Figura 8.1b il volume viene dapprima aumentato da V_1 a V_2, alla pressione costante P_1 e successivamente la pressione viene variata da P_1 a P_2 a volume costante.

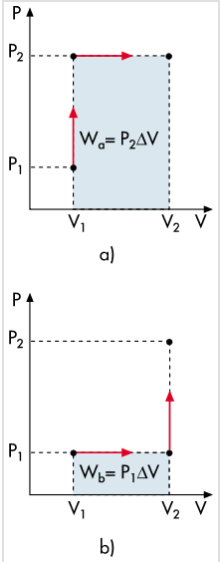


FIGURA 8.1 Il lavoro compiuto dal sistema, passando dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale, dipende dal tipo di trasformazione seguita. I valori sono infatti Wa ≠ Wb, come si vede dalle aree tratteggiate.

Nella trasformazione della Figura 8.1a il lavoro totale risulta $W_a = P_2 \cdot (V_2 - V_1)$, poiché il lavoro è zero quando si aumenta la pressione da P_1 a P_2 (essendo $\Delta V = 0$) e $P_2 \cdot (V_2 - V_1)$ quando si varia il volume a pressione costante. Con un ragionamento analogo si

deduce che il lavoro compiuto dal sistema nella trasformazione della Figura 8.1b è invece $W_b = P_1 \cdot (V_2 - V_1)$.
Il lavoro compiuto nelle due trasformazioni è quindi diverso, poiché $W_a \neq W_b$. Si poteva arrivare più immediatamente alla stessa conclusione dal confronto delle Figure 8.1a e 8.1b dal momento che il lavoro totale nei due casi è rappresentato dalle aree che si trovano al di sotto delle curve relative alle due trasformazioni.
La definizione del **calore**, **Q**, non è semplice poiché nel tempo si è passati dal concetto di fluido capace di passare da un corpo ad un altro al concetto di mezzo per trasferire energia da un sistema ad un altro.
Quando un corpo caldo si raffredda a contatto con un altro più freddo, è come se si avesse cessione di qualche cosa in esso contenuta che viene acquisita dal corpo freddo che si riscalda. In realtà l'esistenza di un cosiddetto **fluido calorico** sarebbe difficile da spiegare per esempio nel caso della fusione del ghiaccio per strofinamento di due pezzi alla stessa temperatura o quando si misura un aumento di temperatura in un fluido dovuto ad un'intensa agitazione meccanica.
Il calore quindi non è una sostanza ma è una particolare forma di energia che si osserva per trasformazione di altre forme di energia e che viene immediatamente trasmessa ai sistemi circostanti, in seguito ad una differenza di temperatura.
L'unità di misura del calore, secondo il Sistema Internazionale, è il joule (J). Tuttavia è ancora diffusa la vecchia unità di misura, cioè la **caloria**, definita come il calore necessario per innalzare la temperatura di 1 grammo di acqua da 14,5° a 15,5°C.

Per avere un'idea della tendenza delle varie sostanze a trasferire calore si introducono alcune grandezze.
Si definisce **capacità termica**, **C**, di una sostanza, la quantità di calore necessaria a provocare un certo aumento di temperatura in una determinata massa di sostanza:

$$C = \frac{\delta Q}{dt}$$

(anche in questo caso il simbolo δ indica che il differenziale di Q non è esatto perché Q non è una funzione di stato).
La quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura di un grammo di sostanza è chiamata **calore specifico**. Se si riferisce il calore specifico ad una mole di sostanza, si ottiene la **capacità termica molare** data dal prodotto del calore specifico per il peso molecolare.
Poiché il calore può essere scambiato a volume o a pressione costante, occorre distinguere tra calore specifico a volume costante, C_V, e calore specifico a pressione costante, C_P:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \qquad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}$$

I calori specifici dipendono dallo stato di aggregazione delle sostanze e in generale i liquidi hanno i valori più alti, poi seguono i solidi e infine i gas.

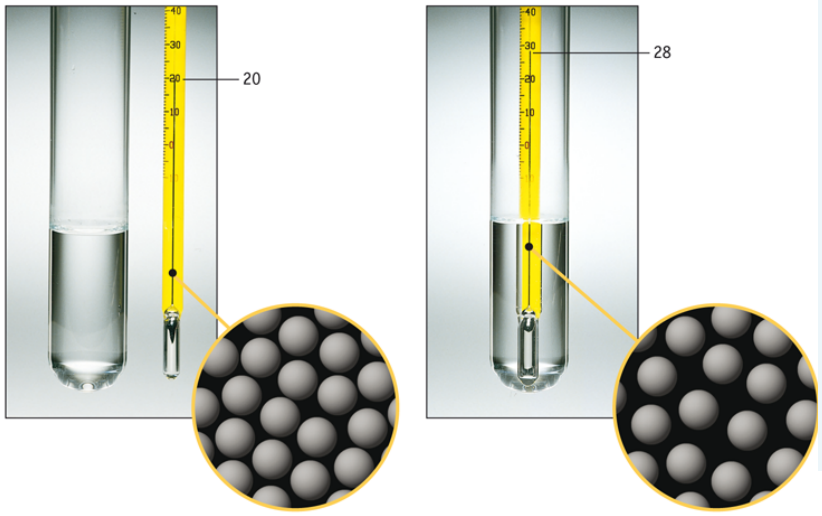


FIGURA 8.2 Il mercurio del termometro si dilata mano a mano che il calore passa dall'acqua calda al metallo.

Il calore specifico varia con la temperatura e nel caso dell'acqua, tra 14,5° e 15,5°C, in base alla definizione della caloria, è uguale a 1 caloria per grammo per grado (cal • g^{-1} • $°C^{-1}$). I calori specifici dei metalli vanno invece da un minimo di circa 0,03 ad un massimo di 0,3 calorie per grammo per grado.

FIGURA 8.3 L'acqua di un becher si riscalda quando un oggetto più caldo (un pezzo di ottone) è

INSERTO 8.1

Joule (1818–1889) dimostrò che esiste una stretta relazione tra lavoro meccanico e calore, provando che la stessa variazione di temperatura può essere determinata sia compiendo un lavoro su un corpo, sia riscaldandolo. In particolare Joule trovò una relazione quantitativa tra quantità di calore, misurata in calorie (cal), e

quantità di lavoro, misurata in joule (J), determinando il cosiddetto **equivalente meccanico della caloria***:*

$$1\ cal = 4{,}184\ J$$

ESEMPIO 8.2

Calcolare quanti joule sono necessari per innalzare la temperatura di 50 grammi di acqua da 25° a 50°C.

$$\Delta V = (10 - 5)\ l = 5\ l$$

Poiché 1 caloria è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di 1 grammo d'acqua, nel nostro caso occorreranno:

$$Q = g \bullet \Delta t = 50 \bullet 25 = 1250\ cal$$

Questo valore, espresso in J, diventa:

$$1250\ cal \bullet 4{,}184\ J \bullet cal^{-1} = 5{,}23 \bullet 10^3\ J = 5{,}23\ kJ$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.3 Primo principio della termodinamica

Gli esperimenti di Joule misero in evidenza che il calore e il lavoro possono essere descritti come forme differenti di una grandezza più generale, l'energia. Lavoro e calore non sono entità materiali, né proprietà del sistema, ma rappresentano dei mezzi tramite i quali l'energia viene trasferita durante una trasformazione.

Uno dei principi fondamentali della fisica è il **principio di conservazione dell'energia** secondo il quale "**l'energia totale di un sistema isolato resta sempre costante**" o anche "**l'energia non può essere né creata né distrutta ma solo trasformata**". Ciò significa che se una data quantità di una certa forma di energia scompare, viene prodotta una quantità equivalente di un'altra forma di energia. Per esempio, una palla che cade da una certa altezza trasforma via via la sua energia potenziale in energia cinetica, sebbene in ogni momento l'energia totale rimanga costante.

Nei sistemi chiusi il principio di conservazione dell'energia può essere correlato a tre diverse grandezze equivalenti, cioè lavoro, calore ed energia interna. Se per esempio consideriamo l'espansione di un gas a pressione costante per effetto di un riscaldamento dovuto alla somministrazione di una certa quantità di calore, il sistema, nel passare dallo stato iniziale a quello finale, compirà un lavoro, trasferendo calore e variando la propria energia interna.

Il **primo principio della termodinamica** è l'enunciato più generale del principio della conservazione dell'energia e può

essere espresso come:

$$\Delta E = Q - W$$

cioè "**la variazione di energia interna di un sistema chiuso in seguito ad una trasformazione è uguale alla differenza tra il calore e il lavoro scambiato da esso con l'intorno**".
Nello studio degli scambi di energia occorre adottare delle convenzioni di segno per quanto riguarda le quantità di calore e di lavoro scambiate tra sistema ed ambiente esterno. Noi considereremo il segno del calore positivo quando il sistema assorbe calore dall'esterno, negativo quando lo cede. Invece il lavoro avrà segno positivo se il sistema compie lavoro verso l'esterno e negativo in caso contrario[1].
Se consideriamo un trasformazione infinitesima, il primo principio può essere scritto come:

$$dE = \delta Q - \delta W$$

Come detto precedentemente, l'energia interna è una funzione di stato poiché la sua variazione dipende soltanto dallo stato iniziale e dallo stato finale, mentre il calore e il lavoro scambiati dipendono dal modo in cui avviene la trasformazione. Un altro modo per enunciare il primo principio della termodinamica è quindi:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

dove E_i ed E_f rappresentano rispettivamente i valori dell'energia interna dello stato iniziale e dello stato finale.
Come applicazione del primo principio della termodinamica studiamo l'espansione di un gas ideale nel vuoto (Figura 8.4).

Dentro una vasca piena d'acqua o di un fluido calorimetrico è posto un recipiente costituito da due palloni collegati tra loro tramite un rubinetto. Il gas è contenuto inizialmente in uno dei due recipienti, mentre nell'altro è praticato il vuoto. Aprendo il rubinetto di comunicazione, il gas fluisce da un pallone all'altro occupando tutto il volume disponibile.
Durante l'espansione del gas non si ha né assorbimento né produzione di calore poiché la temperatura dell'acqua resta costante. Essendo Q = 0:

$$\Delta E = Q - W$$

Ma, poiché il volume dei due palloni costituenti il sistema rimane invariato, il gas non compie lavoro, per cui:

$$W = 0$$
$$\Delta E = 0$$

$$\Delta E = Q + W$$

I risultati sono gli stessi usando l'una o l'altra convenzione.

[1] Può essere adottata una convenzione dei segni diversa considerando positivi il lavoro ed il calore acquistati dal sistema e negativi il lavoro ed il calore ceduti dal sistema. In questo caso l'espressione del primo

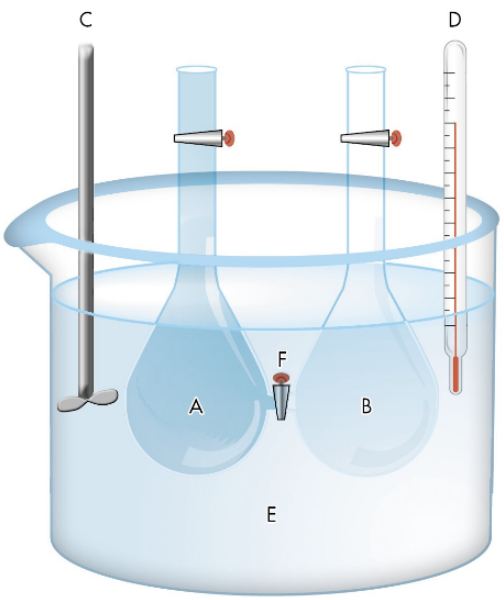


FIGURA 8.4 Espansione di un gas ideale nel vuoto. A: pallone pieno di gas, B: pallone vuoto, C: agitatore, D: termometro, E: acqua o fluido

principio della termodinamica sarà

Ciò significa che l'energia interna del gas non subisce variazioni durante questa trasformazione in cui la temperatura rimane costante. Questa esperienza conferma quanto già ricavato dalla teoria cinetica dei gas, cioè che **l'energia interna di un gas ideale non dipende né dal volume occupato, né dalla pressione, ma dipende soltanto dalla temperatura** (vedi Capitolo 7).

ESEMPIO 8.3

Calcolare la variazione di energia interna relativa alla conversione di 1 mole di acqua dallo stato liquido allo stato vapore, a 100°C e 1,00 atm, sapendo che il calore necessario per questo processo è pari a 40,67 kJ e che la densità dell'acqua liquida è 1,0 g/ml.

1 mole di H_2O liquida (cioè 18 g di H_2O) occupa un volume di 18 ml, mentre il volume di 1 mole di vapor d'acqua può essere calcolato dall'equazione di stato dei gas ideali (vedi Capitolo 7):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1\ mol)\ (0{,}0821\ l\ atm/mol\ K)\ (373{,}15\ K)}{1\ atm} = 30{,}598\ l = 30.598\ ml$$

Nell'evaporazione di una mole di acqua viene compiuto un lavoro di espansione a pressione costante:

$$W = P\ (V_2 - V_1)$$

dove V_2 è il volume occupato dal vapore e V_1 è il volume occupato dal liquido.

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s.....$$

Poiché 1 l • atm = 101,33 J

$$W = 101{,}33 \bullet 30{,}580 = 3101\ J = 3{,}101\ kJ$$

L'applicazione del primo principio permette di calcolare la variazione di energia interna del processo:

$$\Delta E = Q - W$$
$$\Delta E = 40{,}67 - 3{,}101 = 37{,}57\ kJ$$

Quindi, durante la trasformazione dallo stato liquido allo stato vapore a 100°C e 1,0 atm, la variazione di energia interna di 1 mole di acqua è pari a 37,57 kJ.

8.4 La funzione di stato entalpia

Se consideriamo delle trasformazioni nelle quali l'unica forma di lavoro è quello di espansione o di compressione, si possono considerare due casi particolari: le trasformazioni a volume costante e le trasformazioni a pressione costante.
Se una reazione avviene in un recipiente rigido, il volume non può cambiare e di conseguenza il lavoro risulterà nullo. Infatti se:

$$\Delta V = 0$$

$$W = P\,\Delta V = 0$$

Dal primo principio della termodinamica otteniamo:

$$\Delta E_V = Q_V - W = Q_V - P\,\Delta V = Q_V - 0$$

dove ΔE_V e Q_V rappresentano rispettivamente la variazione di energia interna e il calore, entrambi considerati a volume costante, per cui

$$\Delta E = Q_V$$

cioè: "**il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a volume costante è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema**". Questo significa che essendo E una funzione di stato, lo sarà anche il calore scambiato a volume costante, Q_V.

La maggior parte delle reazioni chimiche avvengono a pressione costante, piuttosto che a volume costante: in questo caso il lavoro svolto o assorbito dal sistema non sarà più nullo.
Se applichiamo il primo principio ad una reazione che avviene a pressione costante, avremo:

$$\Delta E = Q_P - W = Q_P - P\,\Delta V$$

Ed essendo:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad e \qquad \Delta V = V_2 - V_1$$

si ha:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

Infine, ordinando:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

dove Q_P rappresenta il calore scambiato a pressione costante.
Per trattare i processi che avvengono a pressione costante, è conveniente introdurre una nuova funzione termodinamica, **H**, detta **entalpia**, definita come:

$$H = E + PV$$

Un sistema che assorbe calore a volume costante. Quando CO_2 solido assorbe calore in un contenitore chiuso, la pressione all'interno del contenitore aumenta via via che il solido è trasformato in gas. Tuttavia, poiché non vi è alcuna connessione meccanica tra il sistema e l'esterno, nessun lavoro è compiuto dal sistema sull'esterno. Perciò Q_V = calore assorbito a volume costante = ΔE.

Sia E che PV sono delle funzioni che dipendono solo dallo stato del sistema, per cui anche H risulta una funzione di stato, e poiché:

$$H_2 = E_2 + PV_2 \qquad\qquad H_1 = E_1 + PV_1$$

si ha:

$$H_2 - H_1 = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

$$\Delta H = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

$$\Delta H = Q_P$$

cioè: "**il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a pressione costante è uguale alla variazione dell'entalpia del sistema**".

ESEMPIO 8.4

Quando una mole di metano, CH_4, viene bruciata in presenza di ossigeno, si formano CO_2 e H_2O, entrambi gassosi, e si sviluppa una quantità di calore pari a 890 kJ. Calcolare il calore sviluppato quando vengono bruciati 100,0 g di metano, considerando che durante la reazione la pressione si mantenga costante.

Innanzitutto scriviamo la reazione di combustione:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad\qquad \Delta H = -890 \text{ kJ/mol}$$

Il segno meno di ΔH indica che la reazione è esotermica. Si tratta ora di vedere a quante moli corrispondono 100,0 g di CH_4, il cui peso molecolare è 16,03 e di moltiplicare questo numero di moli per il ΔH relativo ad una mole. Si ottiene quindi:

$$\text{moli di } CH_4 = \frac{100{,}0 \text{ g}}{16{,}03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6{,}24 \text{ mol}$$

e anche il ΔH' relativo alla combustione di 6,24 mol di CH_4:

$$7e^- \text{ (I centrale)} + 2 \cdot 1e^- \text{ (I)} + 1e^- \text{ (carica)} = 10\ e^-$$

per cui il calore rilasciato nella combustione a pressione costante di 100,0 g di CH_4 è pari a 5554 kJ.

INSERTO 8.2

La quantità di calore necessaria per portare 1 grammo di sostanza dallo stato solido allo stato liquido prende il nome di calore latente di fusione. *Quando ci si riferisce ad 1 mole di sostanza, si parla di* calore latente molare **di fusione** *o* **entalpia di fusione**, *poiché il passaggio di stato avviene a pressione costante. Si definisce* **entalpia di evaporazione** *la quantità di calore necessaria per portare una mole di sostanza dallo stato liquido allo stato di gas, mentre l'***entalpia di sublimazione** *è la quantità di calore necessaria per portare una mole di sostanza solida cristallina direttamente allo stato di vapore.*

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.5 Relazione tra ΔE e ΔH

Una misura del calore scambiato a volume o a pressione costante permette di calcolare rispettivamente la variazione di energia interna o la variazione di entalpia di una reazione chimica. È possibile ricavare una relazione tra ΔE e ΔH servendosi della definizione della funzione entalpia. Infatti:

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

o anche:

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV)$$

dove Q_P e Q_V hanno il significato detto precedentemente. Nelle reazioni che interessano solo specie condensate (solidi o liquidi) il termine $\Delta(PV)$ è in genere trascurabile in confronto a Q_V per cui la differenza tra Q_P e Q_V è molto piccola. Ciò significa che $\Delta H \cong \Delta E$.

Viceversa, in reazioni che implicano specie gassose il termine $\Delta(PV)$ può essere significativo poiché la variazione di volume può essere notevole se il numero di moli dei reagenti è diverso da quello dei prodotti. Questo termine può essere calcolato servendoci dell'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

dove n rappresenta il numero di moli di un gas particolare. Se la reazione chimica è del tipo:

$$aA(g) + bB(g) + \ldots\ldots \longrightarrow cC(g) + dD(g) + \ldots\ldots$$

in cui a, b, c e d indicano il numero di moli di ciascun gas, allora, poiché ci riferiamo ad una reazione isoterma:

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV) = Q_V + (cRT + dRT + \ldots\ldots - aRT - bRT - \ldots\ldots)$$

oppure

$$Q_P = Q_V + \Delta n \bullet RT$$

e quindi:

$$Cu + S \longrightarrow CuS$$

dove Δn rappresenta la differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti, cioè:

$$\Delta n = (c + d + \ldots) - (a + b + \ldots).$$

Ciò significa che è possibile calcolare la variazione di entalpia di una reazione, $\Delta \mathbf{H}$, determinando il calore scambiato a volume costante durante la reazione, $\mathbf{Q_V}$, ed essendo noto $\Delta \mathbf{n}$.

ESEMPIO 8.5

Calcolare la variazione di entalpia relativa alla reazione:

$$C(grafite) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

a 298 K e 1 atm, sapendo che $\Delta E = -111{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$ e che il volume molare della grafite è 0,0053 l.
Per risolvere questo esercizio, si può utilizzare la relazione:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

La variazione totale del numero di moli di gas è $\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ per cui, essendo il volume 22 occupato da una mole di gas ideale a 298 K e 1 atm pari a:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1\ mol \cdot 0{,}0821\ l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 298\ K}{1\ atm} = 24{,}46\ l$$

la corrispondente variazione di volume gassoso ΔV risulta $\frac{1}{2} \cdot 24{,}46\ l = 12{,}23\ l$.
Tale volume è notevolmente maggiore di quello della grafite (0,0053 l) che viene consumata nella combustione e corrisponde praticamente alla variazione totale di volume.
Trascurando il volume della grafite solida, possiamo allora usare la relazione:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + \Delta n \cdot RT$$

Utilizzando per R il valore $8{,}31\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, si ha:

$$\Delta n \cdot RT = \frac{1}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 298 = 1238\ J$$

e quindi:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot RT = (-111.700 + 1238)\ J = -110.462\ J = -110{,}5\ kJ$$

In questa reazione che coinvolge specie gassose $\Delta H \neq \Delta E$ poiché si ha una notevole variazione di volume.

ESEMPIO 8.6

Calcolare la variazione di energia interna relativa alla trasformazione di una mole di ghiaccio in acqua liquida, a 0°C ed 1 atm, sapendo che a questa

temperatura la densità del ghiaccio è 0,917 g/ml, la densità dell'acqua liquida è 0,999 g/ml e il $\Delta H_{fusione} = 6{,}02\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Per determinare ΔE occorre valutare Δ(PV). Servendoci delle densità, troviamo i volumi occupati rispettivamente da una mole di ghiaccio e da una mole di acqua liquida:

$$V_{ghiaccio} = \frac{g}{d} = \frac{18\ g}{0{,}917\ g \cdot ml^{-1}} = 19{,}6\ ml = 0{,}0196\ l$$

$$V_{liquido} = \frac{18\ g}{0{,}999\ g \cdot ml^{-1}} = 18\ ml = 0{,}0180\ l$$

Essendo:

$$\text{mol di } CH_3COOC_5H_{11} = \text{mol di } CH_3COOH = 2{,}50\ mol$$

si ha:

$$\Delta(PV) = P\,\Delta V = (1\ atm)(-\,0{,}0016\ l) = -\,1{,}6 \cdot 10^{-3}\ l \cdot atm = -\,0{,}162\ J$$

e quindi:

$$\Delta E = \Delta H - P\,\Delta V = (6020 + 0{,}162)\ J \cong 6020\ J = 6{,}02\ kJ$$

Si può notare che ΔE ≅ ΔH, poiché la trasformazione interessa solo specie condensate.

- Forum

- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.6 Termochimica

La **termochimica** si interessa dell'applicazione specifica del primo principio della termodinamica allo studio delle reazioni chimiche e in particolare alla determinazione dei calori di reazione. Poiché le reazioni avvengono comunemente a pressione atmosferica, è conveniente conoscere i valori delle entalpie di reazione ΔH. Secondo la convenzione dei segni adottata, una reazione esotermica (che avviene con sviluppo di calore) ha un valore di ΔH negativo, mentre il ΔH di una reazione endotermica (che avviene con assorbimento di calore) è positivo.

Per molto tempo si pensò che il segno di ΔH fosse un criterio per stabilire se una reazione fosse spontanea o meno. Successivamente ci si rese conto che questo criterio non era sufficiente, sebbene fosse utile con certe limitazioni: infatti, soltanto se i valori di ΔH sono abbastanza grandi, il loro segno può essere usato, in prima approssimazione, per valutare la possibilità che una reazione avvenga o no.

Per misurare il calore messo in gioco durante una reazione ci si serve dei **calorimetri**. Il tipo più semplice di calorimetro è costituito da un vaso di vetro a doppia parete argentata, nella cui intercapedine è fatto il vuoto per limitare lo scambio di calore con l'esterno. All'interno del calorimetro viene immerso il recipiente dove viene fatta avvenire la reazione e dalla variazione di temperatura del liquido contenuto nel calorimetro si risale alla quantità di calore liberato o assorbito.

Per determinare il calore che si sviluppa durante le reazioni di combustione si fa uso della cosiddetta **bomba calorimetrica**

mostrata nella Figura 8.5.
Una quantità pesata di sostanza viene posta nella camera di reazione della bomba che viene poi ermeticamente chiusa, dopo essere stata riempita con ossigeno compresso. La reazione viene innescata elettricamente tramite riscaldamento di un filo metallico a contatto con il campione. Poiché la reazione avviene a volume costante, la quantità di calore sviluppata risulta uguale al ΔE. Elaborando i dati ottenuti è possibile ricavare il calore della reazione a pressione costante, cioè il ΔH.

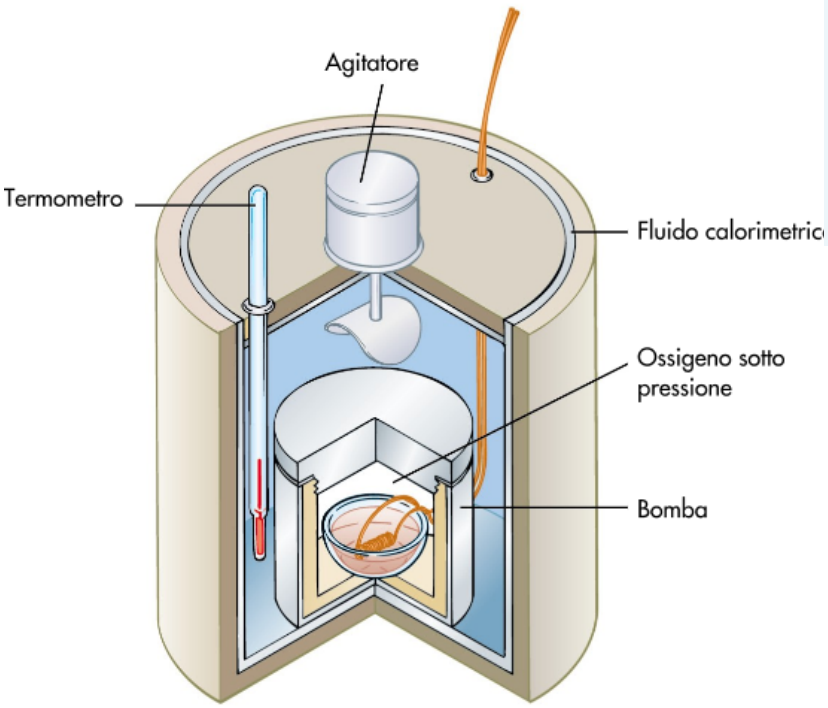


FIGURA 8.5 Schema di un calorimetro (bomba calorimetrica).

L'entalpia di una reazione dipende anche dallo stato di aggregazione dei reagenti e dei prodotti. Se ci riferiamo, per esempio, alla reazione di formazione dell'acqua:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O$$

ΔH risulta diverso a seconda che l'H_2O prodotta sia liquida o vapore. Analogamente, in una reazione che riguarda dei solidi, ΔH dipende da quale tipo di forma cristallina partecipa alla reazione (rombica o monoclina, ad esempio, nel caso dello zolfo).
Il valore di ΔH dipende dalla quantità di reagenti che si trasformano in prodotti. Per esempio, nella formazione dell'H_2O liquida, la variazione di entalpia relativa alla formazione di 1 mole di H_2O:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1 \text{ mol})\ (0{,}0821 \text{ l atm/mol K})\ (373{,}15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 30{,}598 \text{ l} = 30.598 \text{ ml}$$

è la metà del valore misurato nella formazione di 2 moli:

$$(\mathbf{1} \text{ in } CO + \mathbf{2} \text{ in } H_2O = \mathbf{3}), \text{ quindi } \mathbf{3/2} \text{ di } O_2\text{: } CH_4 + \mathbf{3/2\ O_2} \longrightarrow \mathbf{CO} + \mathbf{2}\ H_2\mathbf{O}$$

Per questo motivo ci si riferisce di solito ad una mole del prodotto che ci interessa, specificando il suo stato di aggregazione.
Le due equazioni precedenti, che comprendono l'indicazione del calore ceduto durante la trasformazione ($\Delta H = Q_P$) e lo stato fisico dei reagenti e dei prodotti, vengono chiamate **equazioni termochimiche**.
Essendo l'entalpia una funzione di stato, la sua variazione, associata ad una reazione chimica, solo in linea di principio è uguale alla differenza tra la somma delle entalpie dei prodotti e la somma delle entalpie dei reagenti:

$$\Delta H = \sum H_{(prodotti)} - \sum H_{(reagenti)}$$

Per esempio, nella reazione:

$$S(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$$

$$\Delta H = H_{SO_3} - (H_S + \frac{3}{2} H_{O_2})$$

Bisogna però notare che i valori assoluti delle entalpie non sono noti. In Termodinamica, comunque, interessa la variazione dell'entalpia (ΔH) quando un sistema passa da uno stato ad un altro, non i suoi valori assoluti negli stati iniziale e finale del sistema.

Poiché le variazioni di entalpia dipendono dalle condizioni di pressione e temperatura della reazione, è conveniente riferirsi a delle condizioni di riferimento. Si indica come **stato standard** o **di riferimento** di una sostanza, quello della specie pura, nello stato fisico e nella sua forma più stabile alla pressione di 1 atmosfera e ad una temperatura convenzionale che usualmente è di 25°C.

Per un gas si prende come riferimento il gas puro, supposto ideale, a 1 atm. Per un solido lo stato standard corrisponde alla forma cristallina stabile a 1 atm: per esempio, nel caso del carbonio che si può presentare sotto forma di diamante e di grafite, lo stato standard è quello della grafite.

Quando in una reazione chimica tutte le sostanze sono nel loro stato standard, la variazione di entalpia della reazione viene chiamata **variazione standard di entalpia** e si indica con il simbolo $\Delta H°$. Nel caso della reazione precedente:

$$\Delta H° = H°_{SO_3} - \left(H°_S + \frac{3}{2} H°_{O_2} \right)$$

Nel prossimo paragrafo parleremo di un'entalpia di reazione particolare, cioè **dell'entalpia di formazione**, che dà informazioni sulla stabilità dei composti. Vedremo, inoltre, come l'utilizzo delle entalpie di formazione permetta il calcolo dei ΔH°di reazione.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.7 Entalpia di formazione

L'entalpia di formazione di una sostanza rappresenta la variazione di entalpia relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo costituiscono.
Nel caso in cui sia il composto sia gli elementi di partenza si trovano nello stato standard, il ΔH della reazione rappresenta l'**entalpia standard di formazione** di quella data sostanza.
Per convenzione si assegna il **valore zero** all'entalpia di formazione di tutti gli elementi nel loro stato standard. Per esempio è posta uguale a zero sia l'entalpia di formazione di una mole di Cl_2 (non di atomi di Cl) ad 1 atm, sia l'entalpia di formazione del carbonio elementare, sotto forma di grafite (e non di diamante).
Una volta assegnate le entalpie di formazione degli elementi, è possibile determinare quelle dei composti. Consideriamo per esempio la reazione di formazione del diossido di carbonio:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -393{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La variazione di entalpia per la reazione è uguale alla differenza tra l'entalpia standard del CO_2 e la somma delle entalpie di C e O_2:

$$\Delta H_f^\circ(CO_2) = H_{CO_2}^\circ - (H_C^\circ + H_{O_2}^\circ)$$

Poiché :

$$H_f^\circ(C) = H_f^\circ(O_2) = 0$$

risulta:

$$H_f^\circ(CO_2) = -393{,}5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entalpia standard di formazione del CO_2 sarà quindi – 393,5 kJ • mol^{-1}.

I valori delle entalpie molari standard di formazione (in kcal • mol^{-1}) di moltissime specie chimiche sono stati ottenuti alla temperatura di 25°C e i valori relativi ad alcune sostanze sono riportati nella Tabella 8.1. In seguito, quando si parlerà di valori standard delle varie funzioni termodinamiche, ci riferiremo sempre alla temperatura di 25°C, a meno che non sia espressamente indicata un'altra temperatura.

Osservando la Tabella 8.1 si nota che H_f ° dell'acqua liquida è uguale a –68,32 kcal • mol^{-1}, cioè a – 285,8 kJ • mol^{-1} e ciò significa che nella formazione di una mole di acqua liquida dagli elementi secondo la seguente reazione:

$$H_2(\text{gas, } 25°\text{C, } 1 \text{ atm}) + \frac{1}{2} O_2(\text{gas, } 25°\text{C, } 1 \text{ atm}) \longrightarrow H_2O(\text{liquida, } 25°\text{C, } 1 \text{ atm})$$

si libera una quantità di calore pari a 285,8 kJ.

Nella stessa Tabella 8.1 sono pure riportate altre grandezze termodinamiche che saranno presentate in seguito.

TABELLA 8.1 Entalpie molari standard di formazione, H_f°, energie libere molari standard di formazione, G_f°, ed entropie molari standard S°, di alcune sostanze

Sostanza	H_f° kcal •mol^{-1}	G_f° kcal •mol^{-1}	S° UE[a]•mol^{-1}	Sostanza	H_f° kcal •mol^{-1}	G_f° kcal •mol^{-1}	S° UE[a]•mol^{-1}
$B_{(s)}$	0	0	1,56	$Hg_{(l)}$	0	0	18,5
$BF_{3(g)}$	−265,4	−261,3	60,7	$HgO_{(s,\ rosso)}$	−21,68	−13,99	17,2
$Br_{2(l)}$	0	0	36,4	$HgO_{(s,\ giallo)}$	−21,56	−13,96	17,5
$C_{(s,\ grafite)}$	0	0	1,36	$N_{2(g)}$	0	0	45,8
$C_{(s,\ diamante)}$	0,45	0,68	0,58	$NH_{3(g)}$	−11,04	−3,98	46,0
$CO_{(g)}$	−26,42	−32,81	47,3	$NO_{(g)}$	21,6	20,7	50,3
$CO_{2(g)}$	−94,05	−94,26	51,1	$N_2O_{(g)}$	19,5	24,8	52,6
$CH_{4(g)}$	−17,89	−12,14	44,5	$NO_{2(g)}$	8,09	12,4	57,5
$C_2H_{2(g)}$	54,19	50,0	48,0	$O_{2(g)}$	0	0	49,0
$C_2H_{4(g)}$	12,50	16,28	52,4	$O_{3(g)}$	34,0	39,1	56,8
$C_6H_{6(g)}$	−20,24	−7,86	54,8	$N_2O_{4(g)}$	2,31	23,5	72,7
$C_6H_{6(l)}$	11,72	41,30	29,76	$P_{(s,\ bianco)}$	0	0	10,6
$CH_2O_{(g)}$	−27,7	−26,2	52,3	$P_{(s,\ rosso)}$	−4,4	−3,3	7,0
$CH_4O_{(l)}$	−57,04	−39,75	30,3	$PCl_{3(g)}$	−73,2	−68,4	74,5
$CS_{2(l)}$	21,0	15,2	36,1	$PCl_{5(g)}$	−95,3	−77,6	84,3
$COCl_{2(g)}$	−53,3	−49,4	69,1	$PH_{3(g)}$	2,21	4,36	50,2
$Cl_{2(g)}$	0	0	53,3	$Pb_{(s)}$	0	0	15,5
$ClO_{2(g)}$	24,7	29,5	59,6	$PbO_{(s,\ rosso)}$	−52,40	−45,25	16,2
$F_{2(g)}$	0	0	48,6	$PbO_{(s,\ giallo)}$	−52,07	−45,25	16,6
$I_{2(g)}$	0	0	27,9	$PbO_{2(s)}$	−66,1	−52,3	18,3
$HBr_{(g)}$	−8,66	−12,7	47,5	$Pb_3O_{4(s)}$	−175,6	−147,6	50,5
$H_2CO_{2(l)}$	−97,8	−82,7	30,8	$S_{(s,\ rombico)}$	0	0	7,62
$HCN_{(g)}$	31,2	28,7	48,2	$S_{(s,\ monocl.)}$	0,071	0,023	7,78
$HCl_{(g)}$	−22,1	−22,8	44,6	$SO_{2(g)}$	−70,8	−71,8	59,4
$HF_{(g)}$	−64,2	−64,7	41,5	$SO_{3(g)}$	−94,4	−88,5	61,2
$H_{2(g)}$	0	0	31,2	$Sn_{(s,\ bianco)}$	0	0	12,3
$HI_{(g)}$	6,2	0,3	49,3	$Sn_{(s,\ grigio)}$	0,6	1,1	10,7
$HNO_{3(l)}$	−41,4	−19,1	37,2	$SnCl_{4(l)}$	−130,3	−113,3	61,8
$H_2O_{(l)}$	−68,32	−56,69	16,72	$SnO_{(s)}$	−68,4	−61,5	13,5
$H_2S_{(g)}$	−4,81	−7,89	49,1	$SnO_{2(s)}$	−138,8	−124,2	12,5

(a) UE (unità entropiche, vedi Paragrago 9.3) equivalgono a cal • K^{-1}

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.8 Legge di Hess

La termochimica è basata sulla legge di Hess (1802 – 1850), che permette di determinare la variazione di entalpia di qualunque reazione. Questa legge stabilisce che "**in una reazione chimica, l'effetto termico (calore scambiato) a pressione costante è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali si evolve il sistema e dipende solo dal suo stato iniziale e finale**". Infatti, come già visto, per le trasformazioni che avvengono a pressione costante il calore scambiato corrisponde al ΔH che è una funzione di stato. Di conseguenza, in queste condizioni, calore scambiato e ΔH di reazione sono equivalenti. In altre parole ciò significa che l'effetto termico (o la variazione di entalpia) di una reazione che può essere scomposta, anche idealmente, in più reazioni parziali, è pari alla somma algebrica degli effetti termici (o delle variazioni di entalpia) dei singoli stadi. Bisogna inoltre tener conto che il ΔH di qualunque reazione è l'opposto di quello della reazione scritta in senso inverso.
Consideriamo per esempio l'ossidazione del carbonio a diossido di carbonio:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -393{,}5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A parità di pressione e di temperatura la variazione di entalpia di questa reazione può essere ottenuta come somma del ΔH° della reazione di ossidazione del carbonio a monossido di carbonio ($\Delta H_2{}^\circ$) e del ΔH° della successiva

G. H. Hess
(1802-1880)

reazione di ossidazione del monossido di carbonio a diossido di carbonio (ΔH_3 °):

$$2)\quad C(grafite) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H_2^\circ = -110{,}5\ kJ \bullet mol^{-1}$$

$$3)\quad CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_3^\circ = -283{,}0\ kJ \bullet mol^{-1}$$

$$C(grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1^\circ = -393{,}5\ kJ \bullet mol^{-1}$$

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = (-110{,}5) + (-283{,}0) = -393{,}5\ kJ \bullet mol^{-1}$$

La legge di Hess è una diretta conseguenza del primo principio della termodinamica e del principio di conservazione dell'energia. Infatti l'entalpia è una funzione di stato e le sue variazioni sono indipendenti dal modo in cui i reagenti di una determinata reazione si trasformano nei prodotti. Tramite la legge di Hess è possibile perciò ricavare le variazioni di entalpia di quelle reazioni che non possono essere realizzate direttamente in laboratorio o non consentono una misura diretta delle corrispondenti variazioni di entalpia. Nell'esempio di sopra la variazione di entalpia per la reazione 2), difficile da determinare sperimentalmente, può essere facilmente calcolata misurando le variazioni di entalpia delle reazioni 1) e 3).

Inoltre è possibile ricavare le entalpie standard di formazione di molti composti organici determinando semplicemente i loro calori di combustione, che sono facilmente misurabili tramite le bombe calorimetriche.

Nel caso della reazione di formazione del benzene dagli elementi:

$$6\ C(grafite) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

è praticamente impossibile che grafite e idrogeno reagiscano per dare direttamente e completamente benzene, piuttosto che una miscela di idrocarburi. H_f ° del benzene può essere tuttavia ottenuto tramite i valori noti delle entalpie di combustione standard, ΔH_c ° , delle tre sostanze:

1) $C(grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^\circ_{1c} = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

2) $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\qquad \Delta H^\circ_{2c} = -285{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

3) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$ $\qquad \Delta H^\circ_{3c} = -3268{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

Per entalpia (calore) di combustione standard, ΔH_c° , viene definito il calore che si sviluppa durante la combustione di una mole di sostanza, a 25°C e 1 atm.

Per ottenere H_f° del benzene, prima di sommare i ΔH° delle tre reazioni, occorre moltiplicare per 6 tutti i coefficienti stechiometrici della reazione di combustione del carbonio, per 3 quelli della reazione di formazione dell'acqua e scrivere in senso inverso la reazione di combustione del benzene, cambiando ovviamente il segno del ΔH°.

1′) $6\ C(grafite) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^\circ_{1'} = 6\ \Delta H^\circ_{1c} = 6(-393{,}5)\ kJ \cdot mol^{-1}$

2′) $3\ H_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow 3\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta H^\circ_{2'} = 3\ \Delta H^\circ_{2c} = 3(-285{,}8)\ kJ \cdot mol^{-1}$

3′) $6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_6(l) + \frac{15}{2} O_2(g)$ $\qquad \Delta H^\circ_{3'} = -\Delta H^\circ_{3c} = +3268{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$

$6\ C(grafite) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$ $\qquad H^\circ_f(C_6H_6) = +49{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$

e quindi:

$$H_f^\circ(C_6H_6) = \Delta H_{1'}^\circ + \Delta H_{2'}^\circ + \Delta H_{3'}^\circ = 6\,\Delta H_{1c}^\circ + 3\,\Delta H_{2c}^\circ - \Delta H_{3c}^\circ$$

ESEMPIO 8.7

Il ΔH° della reazione di combustione dell'etanolo, C_2H_5OH:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

è $\Delta H_c^\circ = -1369{,}4$ kJ • mol^{-1}. Sapendo che H_f° (CO_2) = −393 kJ • mol^{-1} e H_f° (H_2O) = −285,6 kJ • mol^{-1}, calcolare il valore dell'entalpia molare standard di formazione dell'etanolo, H_f° (C_2H_5OH).

La reazione di cui si vuole determinare H_f° è la seguente:

$$2\,C(\text{grafite}) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$$

Tenendo presenti i dati noti e la reazione che si deve ottenere, si possono scrivere i seguenti stadi:

1) $2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g)$

$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_c^\circ = +1369{,}4$ kJ • mol^{-1}

2) $2\,C(\text{grafite}) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$

$\Delta H_2^\circ = 2\,H_f^\circ(CO_2) = 2(-393) = -786$ kJ • mol^{-1}

3) $3\,H_2(g) + \frac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 3\,H_2O(l)$

$\Delta H_3^\circ = 3\,H_f^\circ(H_2O) = 3(-285{,}6) = -856{,}8$ kJ • mol^{-1}

Sommando 1), 2) e 3) e semplificando si ha:

$$2\,C(\text{grafite}) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$$

$$H_f^\circ(C_2H_5OH) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -273{,}4 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

Essendo l'entalpia molare standard di formazione dell'etanolo negativa, questa reazione è esotermica.

L'applicazione della legge di Hess permette di calcolare la variazione di entalpia di qualsiasi reazione chimica come differenza tra la somma delle entalpie standard di formazione dei prodotti e la somma delle entalpie standard di formazione dei reagenti:

$$\Delta H° = \sum i\, H°_{f(prodotti)} - \sum i\, H°_{f(reagenti)}$$

dove i rappresenta il coefficiente stechiometrico di ogni singola specie nella reazione. Per esempio, se consideriamo la reazione di combustione dell'ottano:

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$$

la variazione di entalpia standard della reazione risulterà uguale a:

$$\Delta H° = [16\ H°_f(CO_2) + 18\ H°_f(H_2O)] - [2\ H°_f(C_8H_{18}) + 25\ H°_f(O_2)]$$

ESEMPIO 8.8

Si voglia calcolare il ΔH° molare della seguente reazione:

$$CO(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_2(l)$$

conoscendo i seguenti valori molari di entalpia standard di formazione:

$$H°_f(CO) = -110{,}3\ kJ \cdot mol^{-1},\quad H°_f(H_2O) = -285{,}6\ kJ \cdot mol^{-1},\quad H°_f(H_2CO_2) = -408{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Dai valori delle entalpie standard di formazione si può ottenere facilmente il valore di ΔH° molare della reazione:

$$\Delta H° = \sum i\, H^{\circ}_{f(prodotti)} - \sum i\, H^{\circ}_{f(reagenti)}$$

$$\Delta H° = H^{\circ}_{f}(H_2CO_2) - [H^{\circ}_{f}(CO) + H^{\circ}_{f}(H_2O)]$$

$$\Delta H° = -408{,}8 + 110{,}3 + 285{,}6 = -12{,}9\ kJ \bullet mol^{-1}$$

La legge di Hess ha molteplici applicazioni e tra queste, quella relativa al calcolo delle **energie di legame** è di particolare interesse. Nel capitolo dei legami chimici abbiamo definito l'energia di legame come quell'energia necessaria a spezzare una mole di legami, ottenendo, nel caso di una molecola biatomica A–B, una mole di atomi di A ed una mole di atomi di B.
Se per esempio consideriamo la molecola HCl nel suo stato standard, l'equazione seguente:

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g)$$

rappresenta la reazione di rottura del legame e, se anche i prodotti sono nel loro stato standard, il $\Delta H°$ della reazione, riferito ad una mole di sostanza, rappresenta il valore dell'energia molare di legame. (Occorre osservare che H°_{f} per H(g) e per Cl(g) non è zero, in quanto si tratta di atomi e non di molecole, che rappresentano lo stato stabile di questi elementi a 25°C ed 1,0 atm. Ovviamente le molecole $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$ hanno H°_{f} uguale a zero).

ESEMPIO 8.9

Si voglia calcolare l'energia molare di legame della specie OH, presente nell'acqua, H_2O, conoscendo i seguenti valori molari standard di formazione: H_f° (H)= 217,8 kJ • mol^{-1}, H_f° (OH) = 42,2 kJ • mol^{-1} e H_f° (H_2O) = –285,6 kJ • mol^{-1}.

Si tratta di calcolare il ΔH° della seguente reazione:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\ HOCl$$

e quindi:

$$\Delta H^\circ = H_f^\circ(H) + H_f^\circ(OH) - H_f^\circ(H_2O)$$

per cui:

$$\Delta H^\circ = [217{,}8 + 42{,}2 - (-285{,}6)]\ kJ \bullet mol^{-1} = 545{,}6\ kJ \bullet mol^{-1}$$

L'energia molare di legane della specie OH è pertanto 545,6 kJ • mol^{-1}.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

8.9 Dipendenza dei calori di reazione dalla temperatura

Come abbiamo visto precedentemente, il calore specifico di una sostanza ottenuto a pressione costante è definito come:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}$$

Poiché $\delta Q_P = dH$, si ha:

$$C_P = \frac{dH}{dT} \qquad \text{e quindi} \qquad dH = C_P\, dT$$

La variazione di entalpia relativa al riscaldamento di una sostanza, a pressione costante, sarà quindi:

$$V_1 = V_0 P_0 / P$$

se il calore specifico è costante nell'intervallo di temperatura considerato.

In generale i calori specifici delle varie sostanze dipendono dalla temperatura secondo espressioni del tipo:

$$C_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots.$$

dove α, β, e γ sono coefficienti caratteristici di ciascuna specie chimica. Per una generica reazione:

$$aA + bB + \ldots\ldots \longrightarrow cC + dD + \ldots$$

$$\Delta H = \sum i\, H_{(prodotti)} - \sum i\, H_{(reagenti)}$$

cioé:

$$\Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

Differenziando si ottiene:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(c\,\frac{dH_C}{dT} + d\,\frac{dH_D}{dT}\right) - \left(a\,\frac{dH_A}{dT} + b\,\frac{dH_B}{dT}\right)$$

ma, poiché $\frac{dH_i}{dT} = C_{P(i)}$, si ha:

Cr_aCl_b		Cr_cCl_d	
43,0	57,0	33,5	66,5

Se indichiamo con ΔC_P la seguente differenza:

$$\sum i\, C_{P(prodotti)} - \sum i\, C_{P(reagenti)} = \Delta C_P$$

si ha:

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$$

quindi:

$$d\Delta H = \Delta C_P\, dT$$

Per una variazione di temperatura da T_1 a T_2, si ottiene:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P\, dT$$

e quindi:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT$$

Se consideriamo la variazione di entalpia standard si ha:

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT$$

Poiché i valori di entalpia standard sono tabellati alla temperatura di 298 K si ha:

$$\Delta H^\circ_{T} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P \, dT$$

Integrando dalla temperatura di riferimento alla temperatura generica T è possibile ottenere i valori delle variazioni di entalpia standard a qualunque temperatura, se sono noti i calori specifici molari dei prodotti e dei reagenti nell'intervallo di temperatura considerato.

Esercizi e Quesiti

8.1 Quale di questi due oggetti possiede una maggiore energia cinetica: una palla dal peso di 100 g e velocità 50 m/s o una palla dal peso di 150 g e velocità 40 m/s?

8.2 Sapendo che il calore specifico dell'acqua è 4,18 J • g^{-1}• K^{-1}, calcolare la quantità di calore necessaria ad innalzare la temperatura di 100 g di acqua da 10°C a 30°C.

8.3 Calcolare il lavoro necessario per comprimere un gas da 10 l ad 1 l ad una pressione costante di 5 atm.

8.4 Calcolare il calore prodotto dalla combustione di 100 g di metanolo, sapendo che il ΔH di combustione del metanolo è – 726 kJ • mol^{-1}.

8.5 Dire se i seguenti processi sono esotermici o endotermici: a) quando il solido KBr viene disciolto in acqua, la soluzione si raffredda; b) quando H_2SO_4 concentrato viene aggiunto all'acqua, la soluzione si riscalda; c) la fermentazione del glucosio ad alcool e CO_2 che avviene secondo la seguente reazione:

$$C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2\ C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g)$$

la cui variazione di entalpia è ΔH = –74,4 kJ • mol^{-1}.

8.6 Calcolare il lavoro compiuto durante l'espansione reversibile di una mole di gas ideale da una pressione iniziale di 10 atm ad una pressione finale di 0,4 atm, alla temperatura costante di 0°C. Calcolare inoltre la variazione di energia interna ed il calore scambiato nel processo.

8.7 Una mole di acqua liquida è riscaldata a 100°C e 1 atm fino a quando tutto il liquido è convertito in vapore. Calcolare il lavoro

compiuto dal vapore acqueo durante l'evaporazione. Calcolare inoltre la variazione di energia interna, sapendo che il calore latente di evaporazione è pari a 40,6 kJ • mol^{-1}.

8.8 Le entalpie standard di combustione del metano e del propano sono rispettivamente –890 kJ • mol^{-1} e –2220 kJ • mol^{-1}. Calcolare, a parità di massa, quale delle due sostanze risulta essere il combustibile più vantaggioso.

8.9 La reazione:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

è l'ultimo stadio per la formazione di H_2SO_4. La variazione di entalpia per questo processo è $\Delta H = -132$ kJ • mol^{-1}. Dire se nell'impianto di produzione si deve provvedere ad un sistema di riscaldamento o di raffreddamento.

8.10 Per la reazione:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

la variazione di entalpia è $\Delta H = -296$ kJ • mol^{-1}. Calcolare il valore di ΔH quando vengono prodotte 2,5 moli di SO_2.

8.11 Calcolare l'entalpia standard di formazione del metanolo (CH_3OH) gassoso, sapendo che H_f °del metanolo liquido è –238 kJ • mol^{-1} e che per la reazione:

$$CH_3OH(l) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8.12 Il $\Delta H°$ per la combustione del C (diamante):

$$6\ C(\text{grafite}) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

è – 395 kJ • mol^{-1}, mentre per la combustione del C(grafite):

$$C(grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$$\text{è } \Delta H^\circ = -393 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}.$$

Calcolare il ΔH° molare per la reazione:

$$C(diamante) \longrightarrow C(grafite)$$

8.13 Calcolare il valore del ΔH° molare per la seguente reazione:

$$CH_2Cl_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,HCl(g)$$

$$H_f^\circ(CO_2) = -393 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1},$$

$$H_f^\circ(HCl) = -92{,}2 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1},$$

$$H_f^\circ(CH_2Cl_2) = -125{,}8 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

8.14 Conoscendo i seguenti valori di ΔH°:

i) $Li(s) \longrightarrow Li(g)$ $\qquad \Delta H_i^\circ = 155 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$

ii) $Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-$ $\qquad \Delta H_{ii}^\circ = 530 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$

iii) $\frac{1}{2} F_2(g) \longrightarrow F(g)$ $\qquad \Delta H_{iii}^\circ = 76{,}5 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$

iv) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$ $\qquad \Delta H_{iv}^\circ = -356{,}5 \text{ kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$

e sapendo che H_f° di LiF(s) è pari a – 598 kJ • mol^{-1}, calcolare il ΔH° della seguente reazione:

$$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(s)$$

8.15 Sapendo che H_f° (Fe_2O_3) è – 826 kJ • mol^{-1} e che H_f ° (Al_2O_3) è –1676 kJ • mol^{-1}, calcolare il ΔH°della reazione:

$$2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$$

8.16 Conoscendo i seguenti dati:

$H_f^\circ(CH_3OH) = -239\ kJ \cdot mol^{-1}$ $H_f^\circ(C_8H_{18}) = -239\ kJ \cdot mol^{-1}$

$H_f^\circ(CO_2) = -393\ kJ \cdot mol^{-1}$ $H_f^\circ(H_2O) = -285{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$

calcolare il ΔH° per grammo per le seguenti reazioni di combustione del metanolo (CH_3OH) e dell'ottano (C_8H_{18}):

$$2\ CH_3OH(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

$$2\ C_8H_{18}(l) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(l)$$

8.17 5 l di acqua che si trovano a 70 °C sono raffreddati fino alla temperatura di 15 °C utilizzando del ghiaccio a 0 °C. Supponendo nullo il trasferimento di calore all'ambiente esterno e sapendo che il calore di fusione del ghiaccio è 80 cal • g^{-1}, determinare la quantità di ghiaccio necessario per il processo di raffreddamento, sapendo che il calore specifico dell'acqua è uguale a 4,18 J • g^{-1}.

8.18 Calcolare il calore di evaporazione dell'etanolo (C_2H_5OH) se per fare evaporare 22,45 g di questa sostanza sono necessari 21,2 kJ.

8.19 I primi stadi dell'ottenimento industriale dell'acido solforico (H_2SO_4) sono l'ossidazione dello zolfo a SO_2 e di questo ad SO_3. Conoscendo i valori ΔH° per le reazioni seguenti:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2\ (g) \qquad \Delta H° = -296{,}8\ kJ$$

$$2\ S(s) + 3\ O_2\ (g) \longrightarrow 2\ SO_3\ (g) \qquad \Delta H° = -791{,}4\ kJ$$

calcolare il $\Delta H°$ per la reazione di ossidazione di $SO_2(g)$ a $SO_3(g)$.

8.20 Determinare il $\Delta H°$ della reazione di ossidazione di NO(g) a $NO_2(g)$ con ossigeno, sapendo che i $\Delta H°$ per la formazione di NO ed NO_2 sono:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H° = 180{,}8\ kJ$$

$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 66{,}4\ kJ$$

8.21 Nel corpo umano il glucosio subisce fermentazione in assenza di aria (anaerobica) con conseguente trasformazione in acido lattico.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ CH_3CH(OH)COOH$$

Sapendo che i $\Delta H°$ di combustione del glucosio e dell'acido lattico valgono $-2808\ kJ \cdot mol^{-1}$ e $-1334\ kJ \cdot mol^{-1}$ rispettivamente, calcolare la quantità di energia (ΔH^O) fornita all'organismo con la reazione precedentemente scritta.

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

9 Termodinamica chimica: entropia ed energia libera

Introduzione

In questo secondo capitolo della termodinamica introdurremo due funzioni di stato, l'entropia che è legata al disordine e l'energia libera.
L'uso di queste due funzioni permette di stabilire se una reazione chimica può avvenire spontaneamente oppure no.
Infatti, il solo uso della variazione di entalpia, ΔH, presentata nel capitolo precedente, che rappresenta il calore ceduto o assorbito durante le reazioni chimiche condotte a pressione costante, non dà alcuna informazione sulla spontaneità di una reazione. Per avere un criterio di spontaneità è necessario, quindi, introdurre l'energia libera che lega insieme l'entalpia e l'entropia.

9.1 Trasformazioni spontanee e disordine

Il primo principio della termodinamica non pone limitazioni ai trasferimenti di energia da un sistema all'altro a condizione che sia rispettato il principio di conservazione dell'energia. In realtà in natura i processi avvengono **spontaneamente** in un'unica

direzione, sebbene dal punto di vista del primo principio siano ugualmente possibili le trasformazioni inverse. Per esempio, se due corpi a temperatura diversa sono posti a contatto non avviene mai spontaneamente un passaggio di calore dal corpo più freddo a quello più caldo e non è mai stata osservata la riduzione spontanea del volume di un gas.

Per stabilire se una certa reazione procederà spontaneamente dai reagenti verso i prodotti, non è sufficiente conoscere il valore del ΔH della reazione. Infatti, anche se le reazioni spontanee sono per la maggioranza esotermiche, ve ne sono tuttavia molte endotermiche. Per esempio, a 25°C e 1,0 atm avvengono spontaneamente le seguenti reazioni:

$$4\,Ag(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Ag_2O(s) \qquad \Delta H = +\ 3{,}49\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$PbS(s) + Br_2(l) \longrightarrow PbBr_2(s) + S(s) \qquad \Delta H = +\ 15{,}84\ kJ \cdot mol^{-1}$$

ed altri esempi di trasformazioni spontanee endotermiche sono la fusione del ghiaccio a temperature superiori a 0°C o la dissoluzione di molti composti in acqua.

Il primo principio della termodinamica non permette di conoscere la direzione in cui evolvono spontaneamente i processi fisici e chimici e non è in grado di fornire alcun criterio per prevedere la spontaneità delle reazioni chimiche.

I criteri di stabilità e di evoluzione spontanea di un sistema meccanico non valgono per i sistemi termodinamici. Infatti lo stato stabile dei sistemi meccanici macroscopici è sempre quello che possiede la minima energia: un corpo lasciato a sé ad una certa altezza tende spontaneamente a cadere per portarsi nella situazione corrispondente al minimo dell'energia potenziale. Invece le trasformazioni fisiche e chimiche sono regolate da due

fattori spesso contrastanti, cioè la tendenza a raggiungere lo stato di minima energia e la tendenza ad assumere lo stato di massimo disordine.
Il primo fattore è favorevole per le reazioni esotermiche e sfavorevole per quelle endotermiche. Il secondo è favorevole per le reazioni che portano ad una maggiore libertà di movimento delle molecole (cioè ad una situazione di maggiore disordine nella loro distribuzione) e sfavorevole per quelle in cui si verifica il contrario.
Nella fusione di un solido il sistema passa dalla struttura ordinata del reticolo cristallino ad uno stato di disordine in cui la posizione delle molecole non è più determinata. Il fattore energetico è sfavorevole alla trasformazione (la reazione è endotermica), mentre è favorevole la possibilità di aumentare il disordine.
Nel caso dell'espansione di un gas ideale nel vuoto, il processo è spontaneo anche se non si ha variazione di energia interna poiché dopo l'espansione le molecole hanno a disposizione un volume maggiore e quindi il disordine molecolare è maggiore.
Il grado di disordine di un sistema dipende dalla temperatura e dallo stato di aggregazione delle specie presenti: aumenta al crescere della temperatura, è massimo nello stato gassoso e minimo in quello solido. Il fattore di disordine è quindi favorevole per quelle reazioni nelle quali da reagenti solidi o liquidi si formano prodotti gassosi. Per stabilire se uno stato è più disordinato di un altro dobbiamo introdurre una nuova funzione di stato, chiamata **entropia**, la cui definizione è uno dei tanti enunciati del **secondo principio della termodinamica**. Per fare questo è necessario illustrare i modi possibili di una

trasformazione. Vedremo che vi sono due modi possibili per passare da un generico stato iniziale ad uno finale.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

9.2 Processi reversibili ed irreversibili

Quando le variabili di stato di un sistema rimangono costanti nel tempo, il sistema si trova in uno stato di **equilibrio termodinamico**. Se si modificano i valori di alcune di queste variabili, il sistema subisce una **trasformazione**.

Si definisce **processo reversibile** una trasformazione condotta in maniera tale che le funzioni di stato del sistema differiscono solo di una quantità infinitesima da un istante all'altro. Si ha reversibilità in processi ideali in cui una certa grandezza (per esempio il volume di un gas) cambia di una quantità infinitamente piccola per effetto di una variazione piccolissima di un'altra grandezza (per esempio la pressione). Se supponiamo di effettuare l'espansione reversibile di un gas contenuto in un cilindro chiuso da un pistone mobile senza attrito, la pressione interna del gas P_{int} deve essere superiore di una quantità infinitesima dP rispetto alla pressione esterna P_{est}:

$$P_{int} = P_{est} + dP$$

mentre per una compressione reversibile deve essere:

$$P_{int} = P_{est} - dP$$

Una trasformazione reversibile avviene quindi attraverso una successione di infiniti stati di equilibrio. Ciò che distingue un processo reversibile da uno irreversibile è il fatto che il processo reversibile può essere invertito in ogni momento tramite un

cambiamento infinitesimo delle proprietà dell'ambiente: per esempio si può passare da un'espansione reversibile ad una compressione reversibile semplicemente aumentando di una quantità infinitesima la pressione esterna applicata. Viceversa un **processo irreversibile**, essendo provocato da differenze finite tra i valori delle funzioni termodinamiche del sistema, non può essere né invertito né arrestato e procede spontaneamente in un'unica direzione.

È interessante vedere per i due tipi di trasformazione, reversibile ed irreversibile, come si comportano il lavoro (W) ed il calore (Q).

Calcoliamo il lavoro W_{rev} compiuto da un gas ideale durante un'espansione isoterma reversibile da un volume V_1 ad un volume V_2. Supponiamo che nel passaggio da V_1 a V_2 la pressione passi dal valore P_1 al valore P_2.

Il lavoro infinitesimo sarà dato dall'espressione:

$$d\Delta H = \Delta C_P \, dT$$

mentre il lavoro totale sarà dato dalla somma di infiniti termini infinitesimi:

$$W_{rev} = = \int_{V_1}^{V_2} P_{est} dV$$

Come detto precedentemente, in un processo reversibile la pressione interna del gas differisce di un infinitesimo da quella esterna, per cui $P_{int} \cong P_{est}$.

Per un gas ideale si ha:

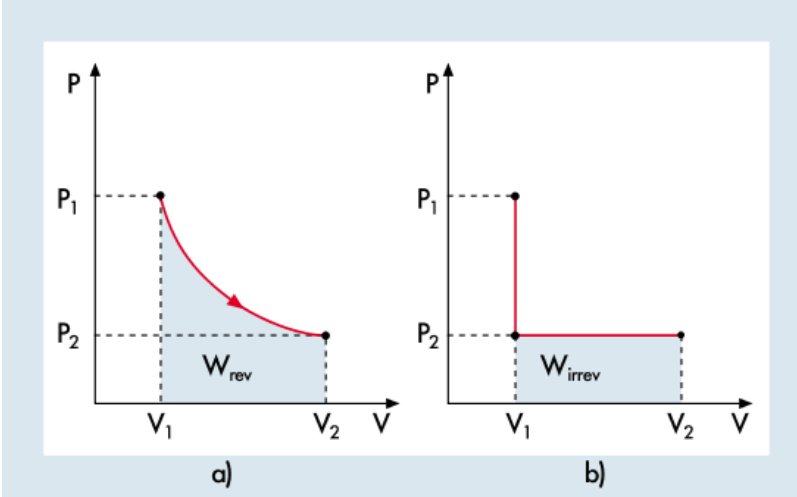


FIGURA 9.1 Il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile è maggiore del lavoro compiuto in un processo irreversibile tra gli

$$P = \frac{nRT}{V}$$

e quindi:

$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{est}\, dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La Figura 9.1a illustra graficamente l'espansione reversibile dal volume V_1 al volume V_2. L'area tratteggiata al di sotto della curva rappresenta il lavoro compiuto reversibilmente.

Consideriamo ora una espansione isoterma irreversibile dallo stato iniziale V_1 e P_1 allo stato finale V_2 e P_2. In particolare, come mostrato nella Figura 9.1b, scegliamo di diminuire improvvisamente la pressione da P_1 a P_2 senza che vi sia una variazione apprezzabile di volume e successivamente di espandere il gas alla nRT pressione costante$P_{est}=P_2=\frac{nRT}{V_2}$ dal volume V_1 al volume V_2.

Il lavoro W_{irrev} compiuto dal gas sarà dato da:

$$\psi_+^2 = N^2 c_A^2 [\psi_A^2 + 2 \psi_A \psi_B + \psi_B^2]$$

$$\psi_-^2 = N^2 c_A^2 [\psi_A^2 - 2 \psi_A \psi_B + \psi_B^2]$$

Il confronto con il lavoro compiuto durante la trasformazione reversibile mostra chiaramente che:

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

cioè: **il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile è maggiore del lavoro compiuto in un corrispondente processo irreversibile calcolato tra gli stessi due stati**. In particolare, se avessimo analizzato tutti i possibili processi irreversibili attraverso i quali il gas ideale può espandersi dallo stato iniziale allo stato finale, avremmo trovato che il lavoro compiuto dal sistema sarebbe diventato sempre più grande via via che la differenza tra la pressione interna del gas e la pressione esterna fosse diminuita.
In generale, tra tutte le possibili trasformazioni che un sistema ha a disposizione per passare da uno stato all'altro, quella reversibile comporta il lavoro massimo.
Se ci riferiamo ad una qualunque trasformazione condotta dapprima reversibilmente e poi irreversibilmente, varrà ancora la diseguaglianza:

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

Applicando il primo principio della termodinamica è possibile ricavare una relazione tra le quantità di calore scambiate durante le due trasformazioni:

$$1)\ Q_{rev} = \Delta E + W_{rev} \qquad\qquad 2)\ Q_{irrev} = \Delta E + W_{irrev}$$

Sottraendo la 2) dalla 1) e ricordando che ΔE è uguale nei due casi, avremo:

$$Q_{rev} - Q_{irrev} = W_{rev} - W_{irrev}$$

ma poiché:

$$W = P\,(V_2 - V_1)$$

si avrà anche:

$$Q_{rev} - Q_{irrev} > 0$$

cioè:

$$Q_{rev} > Q_{irrev}$$

La quantità di calore scambiata da un sistema in una trasformazione reversibile è maggiore di quella scambiata nella stessa trasformazione compiuta irreversibilmente. Nella realtà reazioni chimiche all'equilibrio (ed anche cambiamenti di fase) sono esempi che si avvicinano alle caratteristiche di un processo reversibile; le reazioni spontanee sono invece esempi di processi irreversibili. La differenza $Q_{rev} - Q_{irrev}$ è una misura della tendenza di un processo a decorrere spontaneamente.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

9.3 Entropia e secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica introduce una nuova funzione di stato, l'**entropia**, il cui simbolo è **S**, definita come:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

dove Q_{rev} rappresenta il calore scambiato quando la trasformazione viene eseguita in maniera reversibile e T è la temperatura del sistema.

Per una trasformazione tra lo stato 1 e lo stato 2, la variazione finita di entropia sarà uguale a:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Per un processo isotermo:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Essendo l'entropia una funzione di stato, la sua variazione non dipende dal cammino percorso durante la trasformazione. Tuttavia la variazione di entropia può essere calcolata da:

R. J. E. Clausius
(1822-1888)

$$v = \frac{nh}{2\pi\, mr}$$

solo se la trasformazione avviene reversibilmente. Ciò significa che se Q_{irrev} è la quantità di calore scambiata durante una trasformazione irreversibile dallo stato 1 allo stato 2, vale la **diseguaglianza di Clausius**:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Per calcolare la variazione di entropia di una trasformazione, è quindi necessario trovare un cammino reversibile tra lo stato iniziale e lo stato finale. Consideriamo, per esempio, un processo di espansione isoterma reversibile di un gas ideale da un volume V_1 ad un volume V_2.
Poiché l'energia interna di un gas dipende solo dalla temperatura, si ha:

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

per cui:

$$Q_{rev} = W_{rev}$$

Poiché il lavoro scambiato reversibilmente è uguale a:

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ne consegue che:

$$Q_{rev} = W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione di entropia sarà quindi:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \left(nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \bullet \frac{1}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se $V_2 > V_1$, il gas si espande e si ha un aumento di entropia; se $V_2 < V_1$, si ha una compressione e una diminuzione dell'entropia del gas.

L'entropia ha le dimensioni di un'energia divisa per la temperatura assoluta e, poiché nei calcoli termodinamici ci si riferisce di solito ad 1 mole di sostanza, ΔS viene espressa in $J \bullet K^{-1} \bullet mol^{-1}$ o in $cal \bullet K^{-1} \bullet mol^{-1}$ (spesso si esprime l'entropia in unità entropiche su mole, cioè $UE \bullet mol^{-1}$ dove le UE equivalgono a $cal \bullet K^{-1}$).

Con il secondo principio della termodinamica abbiamo introdotto la funzione di stato entropia e sono state illustrate alcune sue caratteristiche nelle trasformazioni termodinamiche. É opportuno approfondire la conoscenza di questa grandezza. Questo sarà fatto nel prossimo paragrafo prendendo in esame aspetti della struttura della materia che solitamente la termodinamica non considera.

9.4 Interpretazione statistico–molecolare dell'entropia

Il secondo principio della termodinamica definisce matematicamente il comportamento della funzione di stato entropia, ma il significato fisico di questa grandezza deve essere ulteriormente chiarito.

Per definire lo stato termodinamico di un sistema occorre conoscere i valori delle varie funzioni di stato. Tali valori restano costanti nel tempo, indicando che le proprietà macroscopiche del sistema restano immutate. In realtà ogni stato macroscopico è associato ad un numero grandissimo di stati microscopici e alcune funzioni termodinamiche possono essere associate a proprietà molecolari. Per esempio la temperatura è un parametro legato all'energia cinetica media delle molecole, la pressione al numero di urti elastici delle molecole contro le pareti del contenitore, l'energia interna è la somma dell'energia cinetica e potenziale degli elettroni, dei nuclei, degli atomi e delle molecole presenti nel sistema.

Come visto precedentemente, l'entropia può essere associata allo stato di disordine del sistema stesso, per cui occorre correlare il disordine in senso termodinamico al numero di stati microscopici in cui il sistema può trovarsi.

Facciamo adesso un parallelismo tra stati microscopici di un sistema e le sequenze casuali che possono assumere le carte di un mazzo quando vengono mescolate.

Consideriamo come esempio un sistema costituito da un mazzo di carte nuovo, ordinato secondo i semi e secondo le sequenze dei numeri. Se questo mazzo di carte così ordinato viene mescolato varie volte, la probabilità di trovare il mazzo con lo stesso ordine iniziale è bassissima. Mentre esiste un solo "stato" associato con il mazzo perfettamente ordinato, esistono moltissimi "stati" associati con il mazzo mescolato che corrispondono alle sequenze casuali dei numeri e dei semi delle carte. Questa osservazione fa intuire che in generale un sistema ha una tendenza ad evolvere verso uno stato disordinato.

Consideriamo come altro esempio, quello di un sistema formato da ghiaccio ed acqua liquida contenuti in un recipiente perfettamente isolato ad una temperatura appena superiore a 0°C: si osserva che avviene spontaneamente il processo di fusione del ghiaccio ad acqua liquida. Anche questo esempio può essere interpretato come quello del mazzo di carte poiché l'acqua solida è sicuramente più ordinata dell'acqua liquida e anche in questo caso si osserva una tendenza spontanea del sistema ad evolvere verso il disordine.

L'entropia può essere considerata una misura del numero di stati microscopici presenti in un sistema. Un sistema ordinato ha un valore di entropia più basso rispetto allo stesso sistema disordinato poiché può essere realizzato in un numero minore di stati microscopici: il ghiaccio ha un'entropia minore dell'acqua liquida, poiché le varie molecole di H_2O allo stato solido si trovano vincolate in una struttura cristallina ordinata e formano il massimo numero di legami a idrogeno con le molecole vicine.

ESEMPIO 9.1

Per le seguenti coppie determinare quale sostanza ha un contenuto entropico maggiore ad una data temperatura:
a) I_2 solido e I_2 gassoso;
b) H_2 a 1,0 atm e H_2 a 5 ,0 • 10^{-2} atm.

a) Nello I_2 solido le molecole sono costrette in una struttura cristallina definita, mentre nello I_2 gassoso le molecole sono libere di assumere tutte le disposizioni possibili. Quindi l'entropia è maggiore nello I_2 gassoso.
b) Con lo stesso ragionamento si comprende che l'H_2 a pressione maggiore ha un numero minore di possibilità di disposizioni rispetto al gas meno compresso. Quindi l'H_2 alla pressione di 5,0 • 10^{-2} atm ha un contenuto entropico maggiore.

L'entropia **S** di una sostanza può essere collegata alla cosiddetta "probabilità termodinamica" dello stato, **w** , tramite la formula:

H – C– N

dove k = $\frac{R}{N}$ è la costante di Boltzmann (vedi Capitolo 7) e w rappresenta il N numero di microstati corrispondenti ad un determinato sistema, cioè il numero di modi diversi ma aventi uguale energia secondo i quali le molecole della sostanza possono disporsi.
Se consideriamo una sostanza cristallina perfetta, possiamo supporre che allo zero assoluto ciascuna particella occupi posizioni ben determinate e fisse del reticolo cristallino poiché ogni movimento risulterebbe bloccato. L'entropia della sostanza allo zero assoluto sarebbe zero essendo assente qualunque elemento di disordine.
Ciò è verificato dalla formula di Boltzmann in quanto in queste condizioni si ha w = 1 (esiste un solo modo secondo il quale il

sistema può essere ordinato) e di conseguenza:

$$S = k \ln 1 = 0$$

Quando il cristallo viene riscaldato, le particelle che lo costituiscono cominciano a muoversi e il sistema diventa via via più disordinato poiché esistono moltissimi modi in cui esso può esistere, in analogia a quanto accade quando si mescola un mazzo di carte: la condizione di entropia zero sarebbe ovviamente quella del mazzo nuovo. L'entropia di una sostanza a temperatura ambiente sarà quindi positiva e crescerà all'aumentare della temperatura.

Precedentemente abbiamo illustrato il fatto che per le funzioni di stato non è necessario conoscere i valori assoluti, ma soltanto la loro variazione. Abbiamo detto anche che, per poter paragonare le varie funzioni di stato, bisogna ricorrere ad uno stato di riferimento. Nel prossimo paragrafo vedremo che è possibile ricavare per l'entropia il valore assoluto in particolari condizioni.

9.5 Entropia assoluta e terzo principio della termodinamica

I valori assoluti dell'energia interna e dell'entalpia non sono deter
poiché in ogni trasformazione il primo principio della termod
permette di calcolare semplicemente le variazioni di queste fur
stato. Invece, per quanto riguarda l'entropia, che è legata allo
disordine di un sistema, è possibile determinarne il valore
servendosi del **terzo principio della termodinamica**, noto anc
teorema di Nernst, che dice che: **alla temperatura dell
assoluto, il valore dell'entropia di un cristallo perf
qualunque sostanza pura è zero**.
Essendo l'entropia una funzione di stato, il suo valore assoluto
certa temperatura è ricavabile così:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_T - S_0$$

dove S_T è il valore dell'entropia alla temperatura T e S_0 è il va
temperatura di 0 K.
Poiché per il terzo principio della termodinamica l'entropia a 0 K è
consegue che:

$$\Delta S = S_T$$

In definitiva il valore assoluto dell'entropia ad una certa tempera
essere calcolato determinando la quantità di calore necessaria per
la sostanza da 0 K alla temperatura T.

Ad ogni cambiamento di stato di aggregazione della sostanza, si
variazione di entropia che è facilmente calcolabile. Infatti i pas
stato avvengono per ogni pressione definita a temperatura costa
calore necessario per la trasformazione di una mole di sostanza è
latente molare di trasformazione (vedi Capitolo 8):

$$\Delta S_{tr} = \int_{fase\ 1}^{fase\ 2} \frac{\delta Q_{rev}}{T_{tr}} = \frac{1}{T_{tr}} \int_{fase\ 1}^{fase\ 2} \delta Q_{rev} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

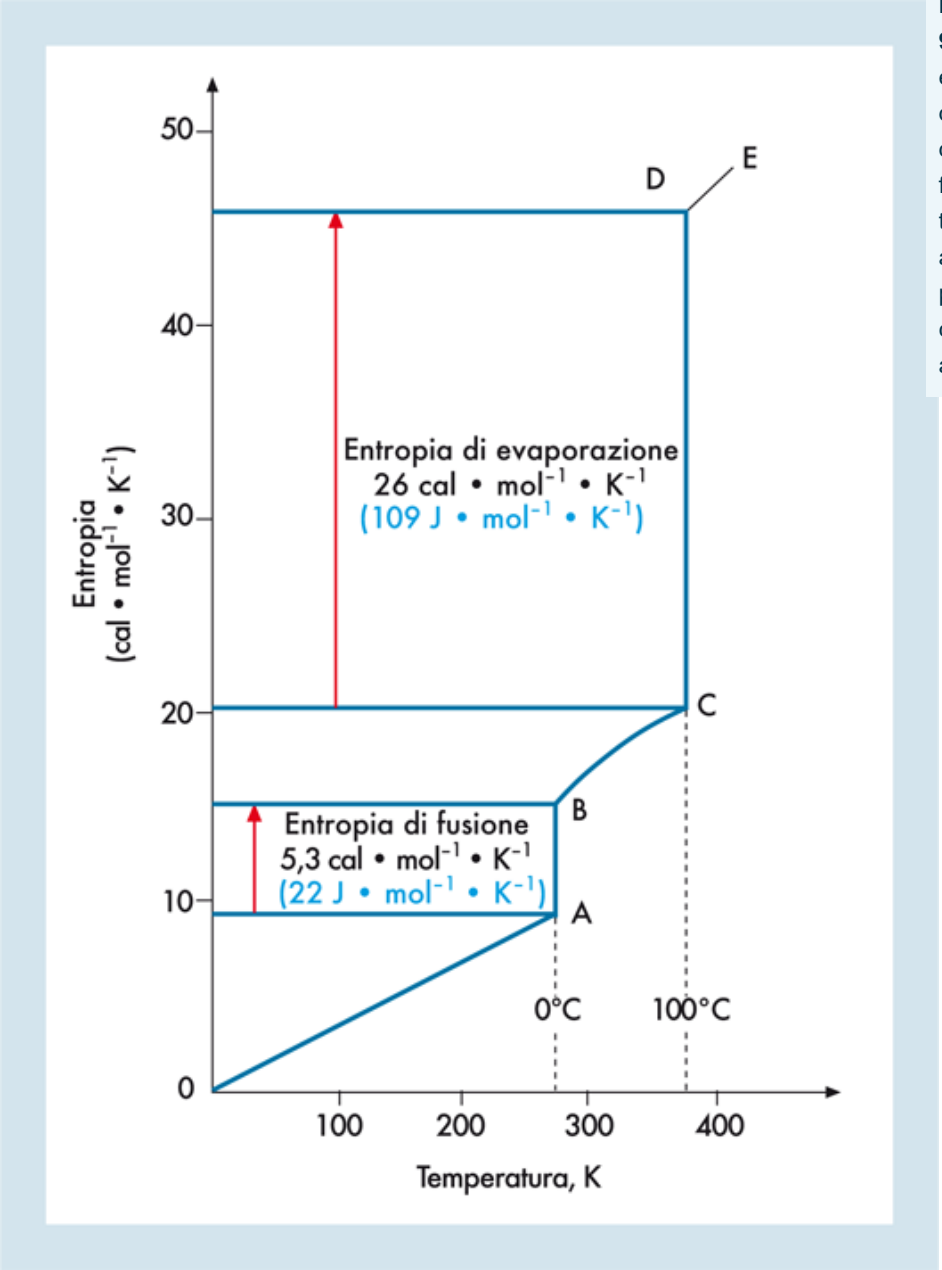
dove ΔS_{tr}, T_{tr} e ΔH_{tr} sono rispettivamente la variazione di ent
temperatura e la variazione di entalpia della trasformazione dal
alla fase 2.
Le variazioni di entropia relative ai processi di fusione (ΔS_{fu}
evaporazione (ΔS_{ev}) sono quindi:

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} \qquad \Delta S_{ev} = \frac{\Delta H_{ev}}{T_{ev}}$$

dove ΔH_{fus} e ΔH_{ev} sono rispettivamente i calori latenti molari di f
di evaporazione della sostanza.
Nella Tabella 9.1 sono riportati i valori delle entalpie molari di fus
evaporazione di alcune sostanze, e i corrispondenti valori delle v
di entropia.
Come si può notare i valori delle entropie di evaporazione sono
maggiori di quelli delle entropie di fusione perché nel passaggio d
a vapore si ha un aumento di disordine molecolare maggiore che
caso del passaggio da solido a liquido. Nella Figura 9.2 è mo
variazione dell'entropia dell'acqua all'aumentare della temperatura

TABELLA 9.1 Valori delle entalpie e delle entropie molari di fusione e di evaporazione di alcune so

Sostanza	$\Delta H_{fusione}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H_{evaporazione}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S_{fusione}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta S_{evaporaz}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot$
acqua	6,02	40,67	22,0	109,0
alcool etilico	4,81	39,25	30,3	111,6
alcool metilico	2,22	35,19	12,6	104,1
acido acetico	11,21	24,31	38,7	62,1



FIGU
9.2 V
e
dell'
dell'
funzi
temp
alla
pres
cost
atmo

Se il riscaldamento di una mole di sostanza pura da 0 K a T K è
alla pressione di 1 atmosfera, il valore di ΔS corrispondente rap
l'entropia molare standard della sostanza a quella tempera
Nella Tabella 8.1 già vista e nella Tabella 4 dell'Appendice sono ri
valori delle entropie molari standard di molte sostanze, rica

temperatura di 25°C. I valori delle entropie standard posson impiegati per calcolare la variazione di entropia che si verifi reazioni chimiche.
Tale variazione di entropia è chiamata **entropia standard di r** ed è uguale alla differenza tra la somma delle entropie stan prodotti e la somma delle entropie standard dei reagenti:

$$\Delta S° = \sum iS°_{f(prodotti)} - \sum iS°_{f(reagenti)}$$

dove i rappresenta il coefficiente stechiometrico di ogni singol nella reazione.
La variazione di entropia di una reazione condotta a tempe pressione costanti dipende dalla differenza tra il numero relati molecole dei reagenti e dei prodotti. Infatti, un maggiore o minore di molecole complessive comporta un aumento o una diminuz numero di configurazioni possibili. In generale il valore di ΔS positivo se nella reazione si ha un aumento del numero di molec specie gassose, poiché in tal caso si avrà un aumento del volume quindi del disordine.

ESEMPIO 9.2

Usando i valori delle entropie molari standard della Tabella 4 dell'Appendice, calc variazione di entropia in J • mol^{-1} • K^{-1} delle seguenti reazioni:

a) $C(grafite) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g)$

b) $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$

Sostituendo i valori di S° si ottiene:

a) $\Delta S° = S°(CO) - [S°(C) + \frac{1}{2} S°(O_2)] = [198,0 - (5,7 + \frac{1}{2} \cdot 205,1)]\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 89,7\ J \cdot mol^{-1} \cdot$

b) $\Delta S° = S°(SO_3) - [S°(SO_2) + \frac{1}{2} S°(O_2)] = [(256,8 - (248,2 + \frac{1}{2} \cdot 205,1)]\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -94\ J \cdot mol^{-1}$

Nel caso della reazione b) la trasformazione dei reagenti nei prodotti compor diminuzione del numero di moli di gas e quindi ΔS° è negativo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

9.6 Variazione di entropia nei sistemi isolati

Come abbiamo visto precedentemente, l'introduzione del secondo principio della termodinamica è necessaria per poter prevedere la direzione dei processi spontanei, cioè di quei processi fisici e chimici che avvengono in maniera irreversibile. Esistono molti enunciati del secondo principio, tra i quali i più noti sono: "**non è possibile che il calore fluisca spontaneamente da un corpo freddo ad un corpo caldo**" oppure "**non è possibile trasformare integralmente calore in lavoro**".

Se ci riferiamo a quello che succede nell'universo, inteso come un sistema isolato, è possibile enunciare il primo e secondo principio della termodinamica in maniera assolutamente generale, secondo gli enunciati formulati da Clausius: "**l'energia dell'universo è costante**" mentre "**l'entropia dell'universo aumenta (e tende verso un massimo)**".

Per quanto riguarda il secondo principio, una formulazione meno concisa è la seguente: **in un processo reversibile l'entropia dell'universo resta costante, mentre in un processo irreversibile l'entropia dell'universo aumenta.**

Consideriamo, ad esempio, un sistema isolato costituito da una mole di gas ideale contenuta in un cilindro con pistone, immerso in un termostato alla temperatura T. Supponiamo di fare avvenire un'espansione isoterma da un volume V_1 ad un volume V_2 secondo un processo reversibile ed uno irreversibile.

Nel processo reversibile, come visto precedentemente, la variazione di entropia del gas è:

$$\Delta S_{gas\ rev} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Durante l'espansione il termostato cede al gas la quantità di calore $Q = Q_{rev}$. Poiché la trasformazione avviene a temperatura costante, essendo l'energia interna del gas ideale funzione soltanto della temperatura, si ha $\Delta E = 0$ e quindi per il primo principio della termodinamica:

$$Q_{rev} = W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione di entropia del termostato sarà quindi:

$$\Delta S_{termostato\ rev} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Notate che il valore del $\Delta S_{termostato\ rev}$ è opposto a quello del $\Delta S_{gas\ rev}$, essendo S funzione di stato. La variazione totale di entropia sarà:

$$\Delta S_{totale\ rev} = \Delta S_{gas\ rev} + \Delta S_{termostato\ rev} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e quindi:

$$\Delta S_{totale\ rev} = 0$$

Quindi, in un processo reversibile la variazione totale di entropia del sistema più l'ambiente (sistema isolato) è uguale a zero.
Consideriamo ora un'espansione irreversibile: dal momento che l'entropia è una funzione di stato, il $\Delta S_{gas\ irrev}$ sarà uguale al $\Delta S_{gas\ rev}$, cioè $R \ln \frac{V_2}{V_1}$

Supponiamo che il processo irreversibile avvenga facendo espandere il gas nel vuoto. In tal caso W = 0 e poiché $\Delta E = 0$, durante l'espansione del gas non si ha né assorbimento né produzione di calore. Pertanto, essendo Q = 0, anche $\Delta S_{\text{termostato irrev}} = 0$.
La variazione totale di entropia del sistema sarà:

$$\Delta S_{\text{totale irrev}} = \Delta S_{\text{gas irrev}} + \Delta S_{\text{termostato irrev}} = R \ln \frac{V_2}{V_1} + 0$$

cioè in definitiva:

$$P_{int} = P_{est} + dP$$

Il fatto che la variazione di entropia sia positiva, conferma che il processo irreversibile è spontaneo e quindi l'entropia dell'universo aumenta come stabilito dal secondo principio della termodinamica.
Poiché tutti i processi naturali sono spontanei, essi avvengono con un aumento di entropia e quindi l'entropia totale dell'universo cresce continuamente e tende ad un massimo.
In definitiva siamo ora nelle condizioni di poter stabilire la direzione di una trasformazione fisica o chimica da uno stato 1 ad uno stato 2, calcolando la differenza di entropia totale del sistema più l'ambiente, e cioè:

$$\Delta S_{\text{totale}} = (S_2 - S_1)_{\text{totale}}$$

– Se ΔS_{totale} è positivo, la trasformazione procederà spontaneamente dallo stato 1 allo stato 2.

– Se ΔS_{totale} è zero, il sistema è all'equilibrio e non avverrà alcun processo spontaneo.

– Se ΔS_{totale} è negativo, la trasformazione procederà spontaneamente in senso inverso, cioè dallo stato 2 allo stato 1.

Come illustrato varie volte, la forza guida delle reazioni chimiche deve contemporaneamente tenere in considerazione la variazione di entalpia e di entropia tra i prodotti (stato finale) ed i reagenti (stato iniziale).

Esiste una grandezza, **l'energia libera**, la cui definizione e le cui caratteristiche saranno trattate nel prossimo paragrafo, che tiene conto contemporaneamente di questi due aspetti.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

9.7 Energia libera

I termochimici alla fine del XIX secolo assunsero erroneamente che la variazione di entalpia fosse la **forza guida** di una reazione chimica. In realtà, come abbiamo visto precedentemente, in un sistema isolato come ad esempio l'universo, la forza guida di una trasformazione è la variazione di entropia.

Il criterio per stabilire se una trasformazione è spontanea o meno è quello di verificare se si ha un aumento della somma dell'entropia del sistema in esame e dell'entropia dell'ambiente esterno. Tale criterio non è però di immediata utilizzazione poiché comunemente ci occupiamo solo di ciò che avviene nel sistema e non dell'ambiente che lo circonda.

L'introduzione di una nuova funzione di stato permette di ricavare un criterio di spontaneità di una trasformazione, considerando solo le proprietà del sistema indipendentemente dall'ambiente esterno.

Tale grandezza termodinamica, detta **energia libera** e indicata con la lettera **G**, fu introdotta da J.W. Gibbs (1839–1903) e lega insieme l'entalpia e l'entropia.

J. Willad Gibbs (1839 - 1903)

L'energia libera è definita come:

$$W = P \bullet \Delta V$$

ed è una funzione di stato dal momento che lo sono anche H, T e S.

Se consideriamo una trasformazione infinitesima, si ha:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Se la trasformazione avviene a temperatura costante, $dT = 0$ pe cui:

$$dG = dH - TdS$$

Se la trasformazione avviene pure a pressione costante, l variazione di entalpia è uguale al calore scambiato, $dH = \delta Q$ quindi:

$$dG = \delta Q - TdS$$

Per la definizione di entropia $TdS = \delta Q_{rev}$ per cui:

$$dG = \delta Q - \delta Q_{rev}$$

Se la trasformazione è reversibile $\delta Q = \delta_{rev} Q$ e

$$dG = 0$$

Se la trasformazione è irreversibile, poiché $Q_{irr} < Q_{rev}$ e δQ_{irr} δQ_{rev} si ha:

$$dG = 0$$

Nel caso di una trasformazione finita possiamo scrivere:

$\Delta G = 0$ per una trasformazione reversibile
$\Delta G < 0$ per una trasformazione irreversibile

In definitiva, determinando la variazione di energia libera de sistema in condizioni di temperatura e pressione costante, possibile stabilire se un determinato processo è spontaneo oppur no.
In particolare, se $\Delta G < 0$, il processo è irreversibile e quindi avverr spontaneamente, se $\Delta G = 0$ il processo è reversibile e si trova i

una condizione di equilibrio, se $\Delta G > 0$ il processo non avviene spontaneamente ma sarà spontaneo il processo inverso.

H. Helmholtz (1821 - 1894)

Dalla definizione di energia libera, $G = H - TS$, per un processo che avviene a temperatura e pressione costante, è immediatamente ricavabile la seguente relazione, detta **equazione di Gibbs–Helmholtz**:

$$AB \longrightarrow A + B$$

che permette di calcolare la variazione di energia libera tra lo stat finale e lo stato iniziale tramite le variazioni di entalpia e d entropia del processo stesso.

I processi aventi $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ sono sicuramente spontane poiché $\Delta G < 0$. Con lo stesso ragionamento, per un process sicuramente non spontaneo ($\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$), deve essere $\Delta G > 0$ Se invece per un processo, ad una data temperatura, $\Delta H = T\Delta S$ allora $\Delta G = 0$ e il processo è all'equilibrio, cioè la probabilità che i sistema passi dallo stato iniziale allo stato finale è la stessa d quella del processo inverso.

ESEMPIO 9.3

Determinare a quali temperature è spontaneo il processo di evaporazione dell'acqua:

$$\Delta S_{totale} = (S_2 - S_1)_{totale}$$

alla pressione di 1 atm, conoscendo l'entalpia di evaporazione $\Delta H = 40{,}67\ kJ \cdot mol^{-1}$ e l'entropia di evaporazione $\Delta S = 109\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Il processo di evaporazione sarà spontaneo a quelle temperature per le quali $\Delta G < 0$. Calcoliamo dapprima la temperatura per la quale il sistema acqua liquida–acqua vapore risulta all'equilibrio, quindi $\Delta G = 0$:

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

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{40{,}67\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}}{109\ \text{J} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{K}^{-1}} = \frac{40.670\ \text{J} \bullet \text{mol}^{-1}}{109\ \text{J} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{K}^{-1}} = 373\ \text{K}$$

373 K, cioè 100°C, è la temperatura di ebollizione dell'acqua, cioè la temperatura alla quale acqua liquida e acqua vapore sono in equilibrio. Affinché ΔG risulti negativo (processo spontaneo), $\Delta H - T\Delta S$ deve essere minore di zero:

$$1\ cal = 4{,}184\ J$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Per temperature superiori ai 100°C il processo di evaporazione dell'acqua è spontaneo, mentre a temperature inferiori è spontaneo il processo opposto di condensazione.

In definitiva, il segno di ΔG dà l'informazione essenziale sulla spontaneità sia di una trasformazione fisica sia di una reazione chimica, come è sintetizzato nella Tabella 9.2.
Come detto il segno di ΔG permette di predire la direzione verso la quale una trasformazione può evolvere, sia essa di natura fisica che chimica.

TABELLA 9.2 **Valori di ΔG e spontaneità delle reazioni**

$\Delta G > 0$ Reazione non spontanea
$\Delta G < 0$ Reazione spontanea
$\Delta G = 0$ Reazione all'equilibrio

Poiché le reazioni chimiche possono avere $\Delta H \lesseqgtr 0$ e $\Delta S \lesseqgtr 0$, è evidente che il valore e il segno di ΔG dipendono dai valori e dai segni di ΔH e di ΔS, come è sintetizzato qui di seguito:

I) $\Delta H < 0$ Reazione esotermica	$\Delta S > 0$ Aumento di entropia	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ Reazione spontanea ad ogni temperatura
II) $\Delta H > 0$ Reazione endotermica	$\Delta S < 0$ Diminuzione di entropia	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ Reazione non spontanea ad ogni temperatura
III) $\Delta H > 0$ Reazione endotermica	$\Delta S > 0$ Aumento di entropia	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ Reazione spontanea se $T\Delta S > \Delta H$, cioè se $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$ (dove "l'esotermicità" è meno importante)
IV) $\Delta H < 0$ Reazione esotermica	$\Delta S < 0$ Diminuzione di entropia	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ Reazione spontanea se $\lvert T\Delta S \rvert < \lvert \Delta H \rvert$, cioè se $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$ (dove "l'esotermicità" è dominante)

In generale quando ΔH e ΔS, come nei casi III e IV, hanno lo stesso segno, la temperatura è il fattore che decide sulla spontaneità o meno di una reazione.

Quando si prendono in esame reazioni chimiche, mentre i significato di $\Delta G>0$ o $\Delta G<0$ risulta facilmente comprensibile qualche ulteriore chiarimento va fatto quando $\Delta G=0$. Infatt abbiamo detto che in questo caso il processo, cioè la reazion chimica, si trova in condizioni di equilibrio. L'equilibrio chimic sarà trattato approfonditamente nei Capitoli 15 e 16, ma a quest punto è utile qualche breve cenno. Per capire il concetto d equilibrio chimico bisogna considerare che moltissime reazion chimiche non sono quantitative, cioè i reagenti non si trasforman completamente nei prodotti di reazione. In questi casi, infatti, l reazione procede sino ad un certo punto senza però arrestarsi, cio una volta che si è formata una certa quantità di prodotti, quest iniziano a reagire tra loro per formare nuovamente i reagenti d

partenza. In pratica i reagenti reagiscono tra loro per formare prodotti e a loro volta i prodotti reagiscono tra loro per formare reagenti. Queste reazioni avvengono contemporaneamente e quando si raggiunge l'equilibrio termodinamico ($\Delta G=0$) l'effetto globale è che le quantità di reagenti e di prodotti si mantengono costanti nel tempo. Di conseguenza l'equilibrio chimico è dinamico e non statico.

Alcuni esempi illustreranno l'utilità della conoscenza di ΔG per determinare la spontaneità di una reazione (vedi anche l'Esempio 9.4).

La reazione seguente è una tipica reazione di combustione:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

per la quale $\Delta H<0$ e $\Delta S>0$, cioè si tratta di una reazione esotermica per la quale aumenta il disordine passando dai reagenti ai prodotti. Il ΔG è negativo e la reazione è spontanea qualunque sia la temperatura *(caso I della Tabella 9.2)*.

Il caso inverso si ha per le reazioni endotermiche per le quali si ha anche una diminuzione di disordine, cioè per quelle reazioni in cui $\Delta H>0$ e $\Delta S<0$.

Un esempio è la seguente reazione:

$$mM = \frac{mRT}{PV} \qquad (7.8)$$

per la quale si ha evidentemente $\Delta G>0$, cioè la reazione non avviene qualunque sia la temperatura: avviene invece la reazione in senso inverso *(caso II)*.

La reazione seguente:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

è endotermica ($\Delta H>0$) e si ha un aumento del disordine ne passaggio dallo stato iniziale allo stato finale ($\Delta S>0$). In queste caso la spontaneità o meno della reazione è funzione della temperatura; infatti essa sarà spontanea solo se $T\Delta S > \Delta H$ *(caso III)*, per cui in definitiva è la temperatura che determina il segno di ΔG poiché in certi intervalli di temperatura può risultare $\Delta G<0$ e in altri $\Delta G>0$.
Situazione analoga si ha per la seguente reazione:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

che è esotermica ($\Delta H<0$) e per la quale si ha una diminuzione di disordine nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale, ($\Delta S < 0$).
La reazione avviene se $|\,T\Delta S\,| < |\,\Delta H\,|$ e cioè se $T<\frac{\Delta H}{\Delta S}$. Anche in questo caso ΔS è la temperatura a determinare se la reazione può avvenire oppure no (*caso IV*).
L'equazione di Gibbs–Helmholtz permette di calcolare la variazione di energia libera di una reazione se sono noti, ad una temperatura T, i valori di ΔH e ΔS. Se tutte le sostanze sono nel loro stato standard, il ΔG della reazione viene chiamata **variazione di energia libera standard,** $\Delta G°$:

$$\Delta V = (10 - 5)\ l = 5\ l$$

Dai dati di entalpia ed entropia molari standard di formazione è possibile ricavare i valori delle **energie libere molari standard di formazione** delle varie specie chimiche, $\Delta G_f\,°$:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Come i valori delle entalpie, anche i valori delle energie libere d formazione dei vari composti vengono ottenuti ponendo uguale a zero l'energia libera molare standard di formazione di tutti gl elementi, a qualunque temperatura e alla pressione di 1 atmosfer e quindi $\Delta G_f° = G_f°$. Nella Tabella 8.1 sono riportati i valori di G_f di alcune sostanze, calcolati alla temperatura di 25°C.
Le energie molari standard di formazione possono essere usate pe calcolare la variazione di energia libera di qualsiasi reazion chimica:

$$\Delta G° = \sum iG^{\circ}_{f(prodotti)} - \sum i\, G^{\circ}_{f(reagenti)}$$

Per la reazione generica:

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta G^{\circ} = cG^{\circ}_f(C) + dG^{\circ}_f(D) - aG^{\circ}_f(A) - bG^{\circ}_f(B)$$

Se $\Delta G° < 0$ i reagenti verranno convertiti spontaneamente ne prodotti, se $\Delta G° > 0$ la reazione non avviene spontaneamente, s $\Delta G° = 0$ il sistema si trova in condizioni di equilibrio.

ESEMPIO 9.4

Sia data la seguente reazione:

$$\Delta n \bullet RT = \frac{1}{2} \bullet 8{,}31 \bullet 298 = 1238\ J$$

Sapendo che a 25°C e 1 atm, $\Delta H^O = -46\ kJ \bullet mol^{-1}$ *e* $\Delta S^O = -98\ J \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}$, *calcolare:*

a) il ΔG^O *a 25°C e quindi determinare se la reazione è spontanea o non spontanea*

in condizioni standard;
b) la temperatura alla quale la reazione è all'equilibrio.
Dai dati si osserva che la reazione è esotermica. La spontaneità è legata al valore di ΔG^O: poiché il valore di ΔS^O è negativo (come era prevedibile dal momento che il numero di moli gassose totali diminuisce), il valore di ΔG^O è legato al valore della temperatura.
a) Per rispondere al primo quesito bisogna applicare l'equazione di Gibbs–Helmholtz:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta(PV) = P\,\Delta V = (1\ \text{atm})(-0{,}0016\ \text{l}) = -1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{l} \cdot \text{atm} = -0{,}162\ \text{J}$$

Essendo $\Delta G^O = -16{,}8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la reazione è spontanea a 25°C. b) Perché la reazione sia all'equilibrio, deve essere $\Delta G^O = 0$, cioè $\Delta H^O = T\Delta S^O$, per cui:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-46.000}{-98} = 469\ \text{K}$$

A 469 K la reazione è all'equilibrio; per temperature minori di 469 K la reazione è spontanea nella direzione secondo cui è scritta ($\Delta G^O < 0$), per temperature maggiori di 469 K la reazione non è spontanea ($\Delta G^O > 0$) ed avviene spontaneamene nella direzione opposta.

In conclusione abbiamo visto che l'applicazione dei principi della termodinamica fornisce alla chimica una grandezza, l'energia libera, la cui variazione tra lo stato finale e lo stato iniziale da informazioni circa la spontaneità di una reazione. Questa informazione, è bene ripeterlo, prescinde da qualsiasi ipotesi sulla struttura della materia (non c'è nessuna interpretazione "molecolare" dell'andamento dei vari processi) e soprattutto prescinde dal fattore "tempo".

Esamineremo in seguito processi che, dal punto di vista termodinamico, sono spontanei, ma che apparentemente non avvengono. In realtà, questi processi avvengono con velocità bassissima. Nel capitolo della cinetica chimica vedremo che per descrivere compiutamente una reazione chimica è necessario conoscere sia le caratteristiche termodinamiche (la spontaneità cioè il segno di ΔG) sia le caratteristiche cinetiche (la velocità).

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

9.1 Determinare il segno della variazione di entropia per i seguenti processi: a) del sale viene disciolto in acqua e si forma una soluzione; b) dei vapori di iodio vengono condensati su una superficie fredda, con formazione di cristalli di iodio.

9.2 Prevedere il segno di ΔS per i seguenti processi:

a) $AgBr(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq)$

b) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

c) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$

9.3 Calcolare la variazione di entropia relativa alla conversione di 1 mole di acqua liquida a vapore a 100°C ed 1 atm, sapendo che $\Delta H_{ev} = 40{,}67\ kJ \cdot mol^{-1}$.

9.4 Calcolare la variazione di entropia totale relativa all'espansione reversibile di una mole di gas ideale dal volume iniziale di 2 l al volume finale di 10 l, alla temperatura costante di 25°C.

9.5 Calcolare la variazione di entropia totale per il processo precedente: a) quando l'espansione avviene irreversibilmente in un solo stadio; b) quando l'espansione avviene nel vuoto (totalmente irreversibile).

9.6 Calcolare la variazione di entropia standard per la reazione:

$$C(grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$$(S°(C) = 5{,}74\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1};\ S°(O_2) = 205{,}14\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1};\ S°(CO_2) = 213{,}74\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}).$$

9.7 Calcolare la variazione di energia libera del processo di conversione di 1 mole di acqua liquida a vapore acqueo, alla temperatura di 100°C ed 1 atm.

9.8 Calcolare la temperatura di ebollizione del cloroformio sapendo che ΔH_{ev} = 29,24 kJ • mol^{-1} e ΔS_{ev} = 87,5 J • mol^{-1} • K^{-1}.

9.9 Quattro ipotetici processi sono caratterizzati dai seguenti valori di ΔH e ΔS. Stabilire quali sono spontanei alla temperatura di 25°C.

a) $\Delta H = 20\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S = 170\ J \cdot mol^{-1}K^{-1}$

b) $\Delta H = -125\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S = 360\ J \cdot mol^{-1}K^{-1}$

c) $\Delta H = 65\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S = -100\ J \cdot mol^{-1}K^{-1}$

d) $\Delta H = -200\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta S = -150\ J \cdot mol^{-1}K^{-1}$

9.10 Determinare se la seguente reazione:

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

è spontanea a 25°C, sapendo che a questa temperatura ΔH° = 177,8 kJ mol^{-1} e ΔS° = 161 J • mol^{-1} • K^{-1}.

9.11 Calcolare ΔH°, ΔS° e ΔG° per la reazione:

$y = P_t$ (Pressione generica), $n = P_0$, $m = P_0\alpha$, e $x = t$

conoscendo i seguenti dati:

CH_3OH	$\Delta H_f^\circ = -200{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$	$S_f^\circ = 239{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
O_2	$\Delta H_f^\circ = 0{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$	$S_f^\circ = 205{,}1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
CO_2	$\Delta H_f^\circ = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$	$S_f^\circ = 213{,}7\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
H_2O	$\Delta H_f^\circ = -241{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$	$S_f^\circ = 188{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

9.12 Servendosi dei dati della Tabella 8.1 e/o di quelli della Tabella 4 dell'Appendice A6, stabilire quale delle due reazioni seguenti è termodinamicamente più favorita:

9.13 Calcolare la variazione di entropia che si produce quando 0,10 moli di azoto si espandono reversibilmente da 200 a 450 ml a 20 °C supponendo che il comportamento del gas sia ideale.

1) $CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$

2) $C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$

9.14 Determinare la variazione di entropia corrispondente alla vaporizzazione di 1 mol di un liquido alla sua temperatura di ebollizione (450 °C), se il processo è accompagnato da una variazione di entalpia di vaporizzazione pari a 53,10 kJ • mol^{-1}.

9.15 Calcolare la variazione di entropia che accompagna la vaporizzazione di 1 kg di acqua a 100 °C a pressione atmosferica (ΔH_{ev} = 540 cal • g^{-1}).

10 I solidi

Introduzione

Introduzione Abbiamo visto che le particelle dei gas sono generalmente molto distanti una dall'altra e le loro dimensioni sono tanto piccole (nulle quando consideriamo il modello dei gas ideali) che il loro volume può considerarsi trascurabile rispetto a quello da esse occupato. Si suole dire che i gas non hanno un volume proprio e che il loro volume è quello del recipiente che li contiene. Un'altra caratteristica dello stato gassoso è il disordine che è tanto più grande quanto più elevata è la temperatura e di conseguenza l'energia cinetica delle particelle che tendono ad occupare tutto lo spazio a loro disposizione e a diffondere. Lo stato solido ha caratteristiche completamente diverse: le particelle (atomi, ioni, molecole) sono molto vicine l'una all'altra. I solidi quindi hanno una densità maggiore di quella dei gas, sono incompressibili, sono dotati di forma e volume propri e non tendono a diffondere, anche se fenomeni molto lenti di diffusione (e quindi di parziale mescolamento) si verificano quando due solidi sono posti in contatto. Inoltre molti solidi, detti **cristallini**, presentano delle strutture ordinate di cui parleremo in seguito, mentre altri, detti **amorfi**, non hanno questa caratteristica. L'ordine e il disordine sono manifestazioni macroscopiche del tipo e dell'intensità delle

interazioni che sono maggiori nello stato solido rispetto a quello gassoso. Abbiamo visto che dal punto di vista termodinamico una misura del disordine viene data dall'entropia. Per una stessa sostanza possiamo dire che l'entropia ha un valore maggiore quando questa è allo stato gassoso (lo stato più disordinato) rispetto a quando si trova allo stato di solido cristallino (lo stato più ordinato).

10.1 Generalità

Le particelle di cui sono costituiti i solidi non sono dotate di energia cinetica translazionale. L'energia cinetica delle particelle di un solido è solo di tipo vibrazionale, cioè sono possibili solo vibrazioni rispetto ad una posizione di equilibrio dotata di minima energia. L'entità delle vibrazioni dipende dalla temperatura e dalla natura e dalla forza delle interazioni che si esercitano tra le particelle.

Le particelle dei gas, invece, ruotano, vibrano (escludendo i gas monoatomici) e sono libere di muoversi in modo casuale in tutte le direzioni poiché le interazioni tra di esse sono in genere molto deboli (nel modello dei gas ideali uno dei postulati riguarda proprio la mancanza di interazioni).

Lo stato solido e lo stato liquido vengono detti "condensati", mentre lo stato liquido e quello gassoso vengono indicati come fluidi.

Contrariamente al caso dei gas, il cui comportamento e le cui proprietà generali vengono per tutti descritte molto bene in un ampio intervallo di condizioni utilizzando il modello dei gas ideali, le proprietà degli stati condensati possono essere spiegate solo

caso per caso tenendo conto delle interazioni o dei legami di varia forza (dipendenti dalla natura chimica delle sostanze) esistenti tra le particelle.

Abbiamo anticipato nell'Introduzione l'esistenza di solidi cristallini e di solidi amorfi. I primi (ad esempio molti metalli e sali) possiedono una specifica struttura geometrica ordinata, detta **reticolo cristallino** a differenza dei secondi (ad esempio i vetri e molte materie plastiche) per i quali la disposizione delle particelle è casuale.

Le proprietà dei solidi cristallini sono diverse da quelle dei solidi amorfi: ad esempio i primi hanno un definito **punto o temperatura di fusione**, che corrisponde alla temperatura alla quale inizia il passaggio di stato solido–liquido sotto una pressione esterna costante. Quando si è in presenza di sostanze pure, il processo di fusione si completa in poco tempo, e **l'intervallo di fusione** misurato sperimentalmente (differenza tra la temperatura alla quale tutto il solido si è trasformato in liquido e la temperatura alla quale si nota la formazione della prima goccia di liquido), generalmente non è più grande di 1 o 2°C.

I solidi amorfi, invece, non hanno un punto di fusione netto, ma fondono di solito in un ampio intervallo di temperatura. La temperatura alla quale per essi ha inizio il fenomeno viene detta **temperatura di rammollimento**.

Una spiegazione del fatto che i solidi cristallini abbiano una ben definita temperatura di fusione può essere data considerando che nel cristallo le particelle sono sistemate con un ordine regolare ed i legami che si rompono hanno tutti eguale energia.

Per i solidi cristallini è possibile una classificazione basata sulle loro forme geometriche o sulla natura del legame tra le particelle

nel reticolo cristallino.
È importante notare, infine, che alcune proprietà fisiche dei solidi, come ad esempio la durezza, la sfaldabilità, la conducibilità elettrica, l'indice di rifrazione, ecc., possono essere direzionali, cioè possono cambiare a secondo della direzione considerata. Questa caratteristica che è tipica dei solidi cristallini quando essi sono formati da cristalli singoli, si chiama **anisotropia**. Spesso i solidi cristallini sono formati da aggregati di cristalli molto piccoli e non ben formati, ed in tal caso non ha senso parlare di anisotropia. Si dice in questi casi che essi presentano proprietà **isotrope**, cioè indipendenti dalla direzione considerata. I cristallini, infatti, sono orientati in tutte le direzioni e le proprietà anisotrope di ciascun cristallino vengono bilanciate e mediate con quelle degli altri. È utile però notare che anche cristalli singoli ad alta simmetria (cubica) presentano proprietà isotrope.

10.2 Concetti di struttura nei solidi cristallini

Abbiamo già detto che la caratteristica principale dei solidi cristallini è la disposizione regolare delle particelle che si ripete in tutto il cristallo. Quindi la struttura di quest'ultimo può essere descritta considerando soltanto un campione rappresentativo.
I solidi ci appaiono sotto varie forme che non sono distinguibili ad occhio nudo quando i cristalli hanno dimensioni molto piccole. Prima di spiegare come si possono classificare i solidi in base alla loro struttura geometrica e la tecnica che ci permette di distinguere un tipo di struttura da un'altra, è necessario presentare alcuni concetti e definizioni generali.
Consideriamo una serie ordinata di punti distribuiti lungo una retta ad una distanza **a** uno dall'altro come mostrato in Figura 10.1.

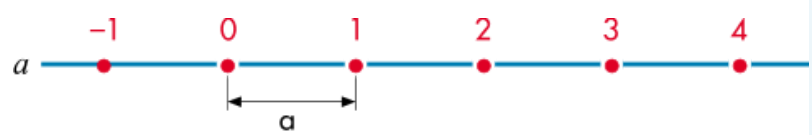


FIGURA 10.1 Rappresentazione di una

Per individuare la posizione di due punti generici sulla retta *a*, che può essere considerata come asse x, è sufficiente indicare due numeri, ad esempio 0 e 1, con la convenzione che tutti gli altri punti si trovino in posizioni individuate da altri numeri interi, −1, 2, 3 ecc. Nel caso in cui al posto dei punti si abbiano delle particelle, la disposizione di questo filare di particelle viene chiamata **reticolo ad una dimensione**. In esso una coppia di

numeri individua due particelle che corrispondono alla cosiddetta **cella elementare (o unitaria) ad una dimensione**.
Se ora vogliamo descrivere una serie ordinata di punti o di particelle disposti in due dimensioni, cioè in un piano, bisogna utilizzare due rette *a* e *b,* che possono essere considerate come assi x e y, e l'angolo α tra di esse (vedi Figura 10.2).
Le distanze costanti tra i punti disposti su queste rette vengono chiamate **a** e **b** e l'insieme dei punti ABCD rappresenta la **cella elementare a due dimensioni**. Bisogna notare che la cella EFGH è anch'essa una cella elementare, uguale alla precedente; comunque la cella elementare di solito si sceglie in modo da includere l'origine degli assi e quindi, nel nostro caso essa è individuata dai punti ABCD. In base alle coordinate scelte, il punto E è individuato dalla coppia di numeri (3,0), il punto F da (4,0), il punto G da (3,1) e il punto H da (2,1). La ripetizione della cella elementare a due dimensioni costituisce un **reticolo a due dimensioni**.

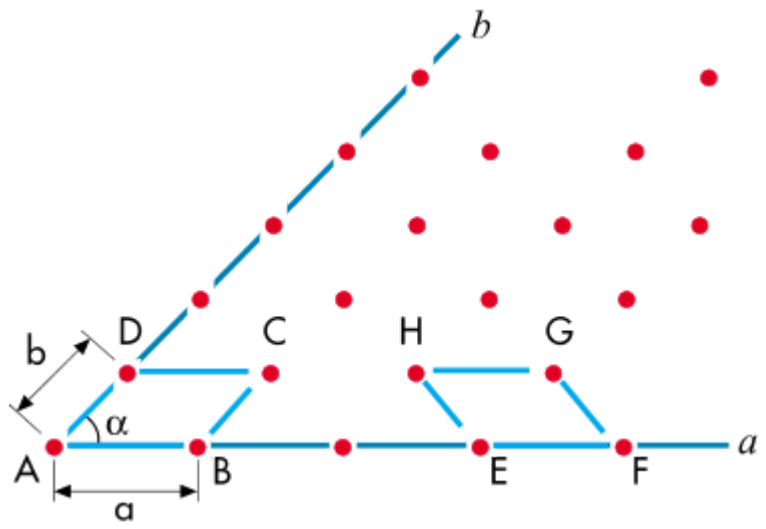


FIGURA 10.2 Rappresentazione di punti a due dimensioni: reticolo a due dimensioni.

Se si vuole rappresentare una serie ordinata di punti in tre dimensioni bisogna utilizzare tre rette *a*, *b* e *c*, che possono essere considerate come assi x, y, z (che non sono necessariamente assi cartesiani ortogonali), e gli angoli α, β e γ formati tra di esse (vedi Figura 10.3).
Le distanze costanti tra i punti disposti su queste rette vengono chiamate **a**, **b** e **c** ed un insieme di otto punti, ABCDEFGH, individua **la cella elementare a tre dimensioni**. I parametri **a**, **b**, **c** e α, β, γ sono detti **costanti o parametri di cella** e individuano una cella elementare. Il **reticolo cristallino** si può immaginare quindi formato dalla ripetizione regolare lungo tre direzioni non parallele della cella elementare a tre dimensioni, che rappresenta la sua unità costitutiva fondamentale e che ha sempre la forma di un parallelepipedo in modo che non si creino spazi vuoti. I cristalli di una stessa specie cristallina, inoltre, hanno costanti gli angoli diedri formati dalle superfici piane che delimitano il cristallo: tali superfici vengono chiamate **facce**.
Nell'esempio riportato in Figura 10.3 $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ e $a = b = c$. Allora la figura geometrica ottenuta individua un cubo che rappresenta il più semplice e simmetrico insieme di punti che, ripetuto nelle tre dimensioni, riproduce la disposizione geometrica del solido cristallino. Questi punti che rappresentano le posizioni occupate dalle particelle del solido sono detti **punti** o **nodi** o **siti reticolari**, le rette passanti per questi punti si chiamano **file** ed i piani che contengono tre nodi sono detti **piani reticolari**. Nello studio dei cristalli la disposizione dei piani reticolari, che vengono indicati con terne di numeri interi, (hkl), dette **indici**, ha molta più importanza dello sviluppo e della grandezza delle facce esterne. Ciascun indice si riferisce alla

posizione di uno dei tre nodi intercettati dal piano su uno degli assi. Nella Figura 10.4 vengono rappresentati una serie di piani reticolari paralleli che intercettano i tre assi cristallografici nei punti a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, ecc.

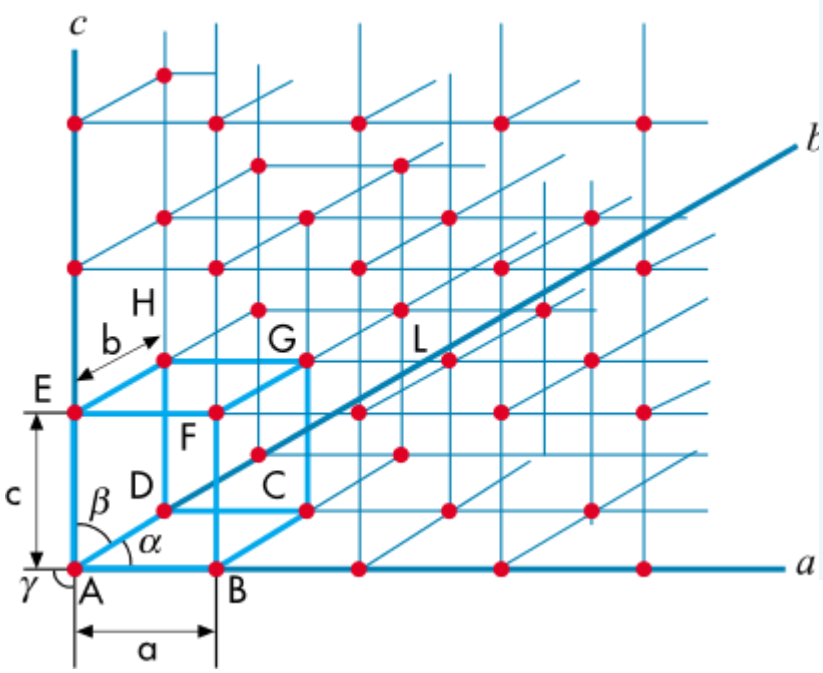


FIGURA 10.3 Rappresentazione di punti a tre dimensioni: reticolo tridimensionale. *α* è l'angolo formato tra gli assi *a* e *b*, *β* l'angolo tra *b* e *c*, *γ* l'angolo tra *a* e *c*.

Bisogna notare che i cristalli possiedono una simmetria più o meno alta che dipende dalla distribuzione spaziale delle particelle che li costituiscono. La distribuzione ordinata delle particelle implica l'esistenza di un certo numero **di elementi di simmetria** che cambiano a secondo del cristallo considerato. Ognuno di essi può essere utilizzato per compiere un'**operazione di simmetria**, mediante la quale un cristallo assume una posizione che non è distinguibile da quella iniziale. I più importanti elementi di simmetria sono i **centri di simmetria,** i **piani di simmetria** e gli **assi di rotazione**. Si definisce ordine di un asse di rotazione un numero **n** tale che la rotazione attorno

all'asse di un angolo di (360/n)° consente al solido di ritornare nella sua posizione originaria. Ad esempio nel caso del cubo, un elemento di simmetria è l'asse quaternario (n = 4) passante per il centro di due facce opposte. Se si facesse ruotare il cubo di 90° attorno a questo asse, si eseguirebbe un'operazione di simmetria poiché la posizione finale del solido coinciderebbe con quella iniziale.

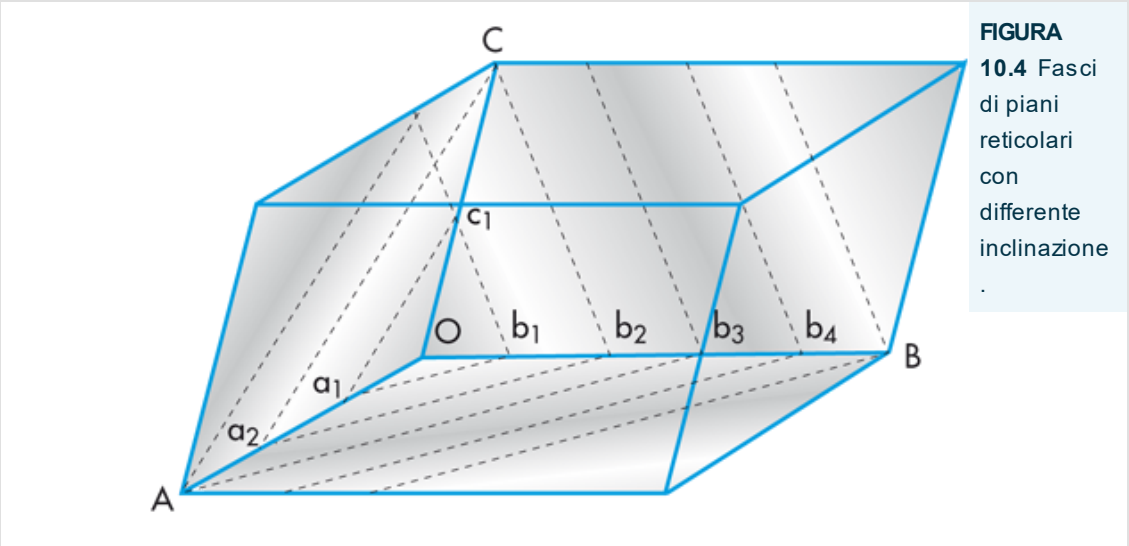


FIGURA 10.4 Fasci di piani reticolari con differente inclinazione.

Una cella elementare viene detta **primitiva o semplice** quando contiene gli stessi elementi di simmetria del reticolo cristallino. Per convenzione la cella elementare viene scelta in modo che il suo volume sia il più piccolo possibile, che gli angoli, α, β, γ abbiano un valore il più vicino possibile a 90° e che solo i suoi vertici siano sede di nodi reticolari.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

10.3 Sistemi cristallini. Reticoli di Bravais

Esistono **trentadue classi cristalline** ed esse sono definite in relazione alle operazioni di simmetria che possono essere eseguite sul cristallo. Tutte le classi cristalline possono però essere costituite soltanto da **sette** diversi tipi di celle elementari primitive alle quali corrispondono **sette sistemi cristallini**. I nomi, i parametri di cella ed alcuni esempi di sostanze appartenenti a ciascun sistema sono riportati nella Tabella 10.1, mentre in Figura 10.5 sono riportate le celle elementari primitive dei sette sistemi cristallini.

TABELLA 10.1 I sette sistemi cristallini

Sistema	Parametri di cella		
Cubico o Monometrico (salgemma, Cu)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Tetragonale (SnO_2, stagno bianco)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Rombico (zolfo rombico)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Trigonale o Romboedrico (As,Bi, calcite)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Esagonale (grafite, quarzo)	$a = b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$	$\beta = 120°$
Monoclino (zolfo monoclino, $KClO_3$)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$	$\gamma \neq 90°$
Triclino ($CuSO_4 \cdot H_2O$, $K_2Cr_2O_7$)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

Spesso è necessario scegliere delle celle elementari non primitive il cui volume non è il minimo possibile e sulle cui facce o all'interno delle quali siano contenuti dei nodi. Queste celle sono definite **reticoli di Bravais** (ne possono esistere solo 14 compatibili con gli elementi di simmetria) ed hanno le stesse proprietà di simmetria del sistema a cui appartiene il cristallo,

cioè la distribuzione dei punti all'interno del reticolo è tale che ciascuno di essi ha sempre lo stesso intorno.

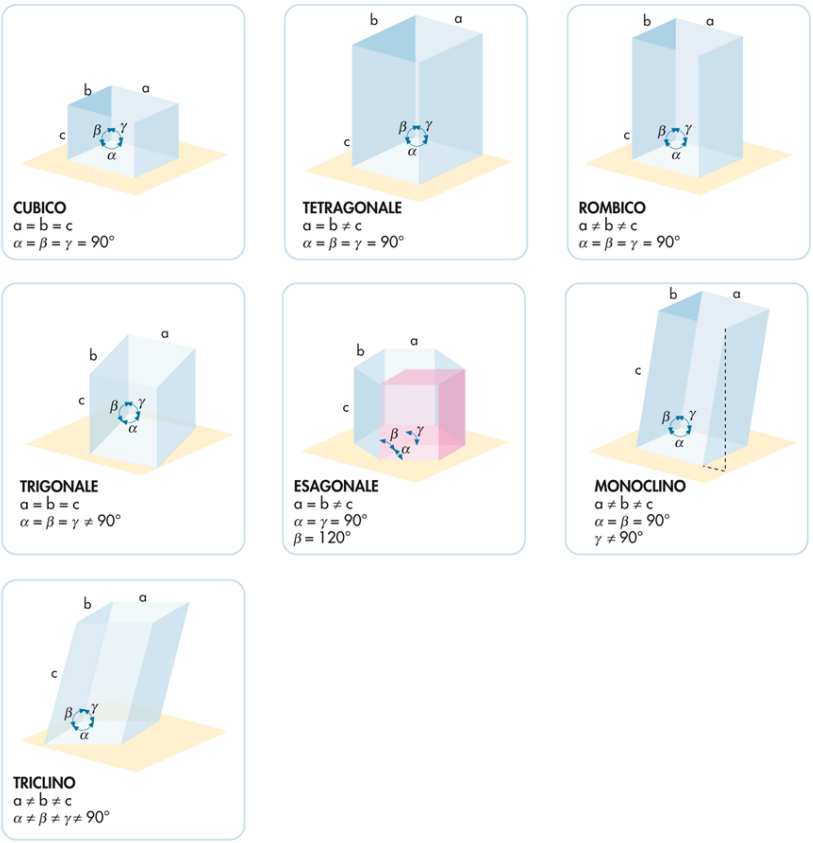


FIGURA 10.5 Celle unitarie primitive dei sette sistemi cristallini.

I tipi di cella non primitiva che vengono utilizzate per descrivere i cristalli sono però soltanto tre: **cella a corpo centrato, cella a basi centrate** e **cella a facce centrate**. In Figura 10.6 vengono rappresentate per il sistema cubico la cella a facce centrate (f.c.c., dall'inglese "face centered cell"), e a corpo centrato (b.c.c., dall'inglese "body centered cell"). In questo sistema, ovviamente, la cella a basi centrate coincide con quella a facce centrate, poiché tutte le facce del cubo sono equivalenti.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

10.4 Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli. Legge di Bragg

L'individuazione della disposizione delle particelle di un cristallo e la sua assegnazione ad un sistema cristallino in base ai valori dei parametri di cella non è possibile ad occhio nudo o utilizzando i comuni microscopi. Gli atomi, infatti, sono entità troppo piccole e l'aspetto esteriore di un cristallo non ci fornisce necessariamente informazioni su come sono ordinate le particelle al suo interno.

La tecnica che permette di determinare le strutture dei cristalli con estrema precisione è quella che sfrutta un fenomeno fisico di notevole importanza, cioè la **diffrazione dei raggi X** da parte dei cristalli.

I raggi X furono scoperti da W. Roentgen nel 1895 e sono delle radiazioni elettromagnetiche molto penetranti (vedi Capitolo 2). M. von Laue elaborò una teoria che gli valse il premio Nobel per la fisica nel 1914 secondo la quale i cristalli possono essere considerati reticoli tridimensionali che interagendo con i raggi X possono dar luogo al fenomeno della diffrazione. Infatti la lunghezza d'onda dei raggi X è dello stesso ordine di grandezza (Ångström, 1Å = 10^{-10} m) delle distanze tra le particelle costituenti i reticoli cristallini. Nel 1912 Knipping e Friedrich dimostrarono sperimentalmente non solo che quanto ipotizzato da von Laue era possibile, ma anche che le esperienze di diffrazione potevano essere utilizzate per determinare esattamente la struttura dei solidi cristallini.

Si deve però a una coppia di scienziati, padre e figlio, W.H. Bragg e W.L. Bragg la formulazione di una equazione che spiega il fenomeno in maniera molto semplice servendosi di concetti di matematica elementare.

Prima di giungere alla formulazione dell'equazione, sono utili alcune premesse: quando un fronte d'onda di raggi X attraversa un cristallo, esso viene diffuso dagli elettroni degli atomi che costituiscono il cristallo. Inoltre avvengono delle interferenze positive o negative a secondo che le onde emergenti siano in fase o fuori fase. In Figura 10.7 si può osservare che, considerando due delle possibili direzioni (A e B), le onde che emergono fuori fase (angolo α) si distruggono per interferenza, mentre quelle in fase (angolo β) si rafforzano una con l'altra.

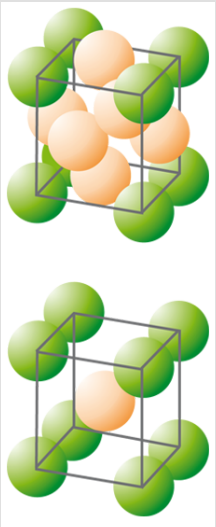


FIGURA 10.6 Sistema cubico a facce centrate (f.c.c.) e cubico a corpo centrato (b.c.c.).

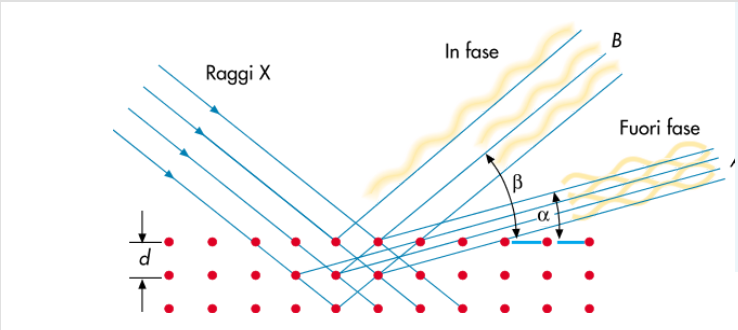


FIGURA 10.7 Modello di diffrazione di onde.

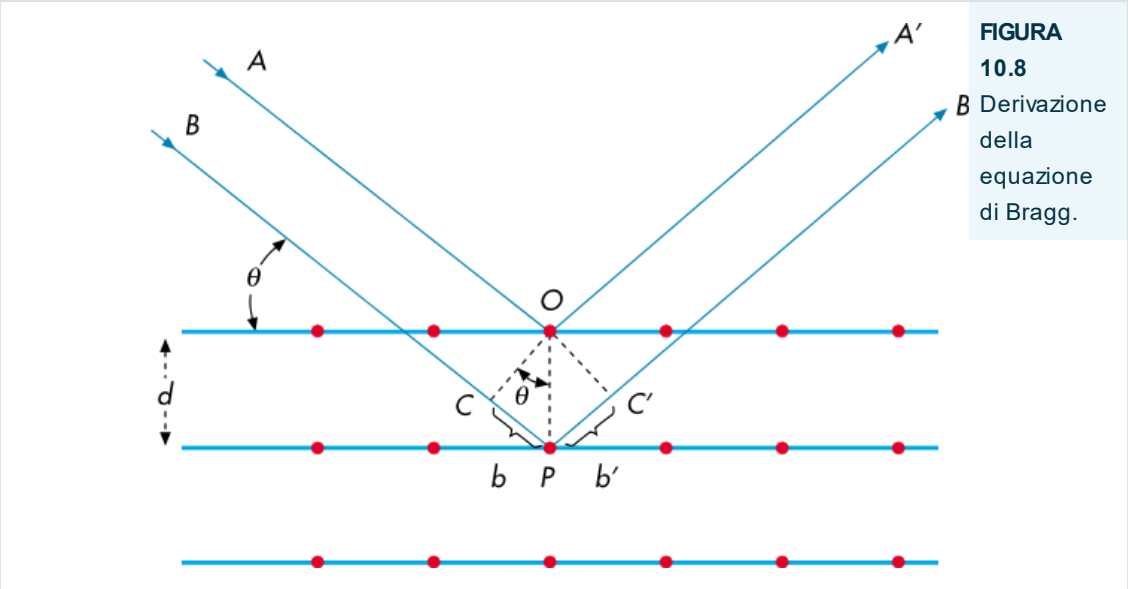


FIGURA 10.8 Derivazione della equazione di Bragg.

Solo queste ultime possono essere rivelate utilizzando una lastra fotografica o un contatore (ad esempio uno scintillometro).
In Figura 10.8 si può osservare che per i due raggi A e B che colpiscono il cristallo con angolo di incidenza θ, i cammini percorsi AOA' e BPB' differiscono per la quantità b + b' (CP + PC′) che risulta uguale a 2b. Ma il segmento b è uguale a dsenθ, poiché esso è il cateto di un triangolo rettangolo OCP la cui ipotenusa è uguale a d che rappresenta la distanza tra due piani reticolari paralleli. Quindi, la differenza di cammino ottico dei due raggi corrisponde a 2dsenθ e, affinché essi non si annullino per interferenza, questa differenza deve essere uguale ad un numero intero, n, di lunghezze d'onda, λ. Quindi:

$$H - C \equiv N \mid$$

Questa semplice relazione viene chiamata **equazione o legge di Bragg**.
Il numero intero n rappresenta il cosiddetto **ordine di diffrazione**. Per un certo cristallo, infatti, si possono avere

diversi angoli di incidenza dei raggi X. Al più piccolo di essi corrisponde una diffrazione (o interferenza) detta di **primo ordine**; per angoli più grandi si hanno **diffrazioni di secondo ordine**, **di terzo ordine** ecc. Per far variare l'angolo di incidenza si procede sperimentalmente sistemando il cristallo in esame su di una piattaforma girevole che è dotata di una gradazione circolare. Si noteranno interferenze di diverso ordine a vari angoli e, introducendo i valori di θ e di n nell'equazione di Bragg, si potrà ricavare il valore della distanza d tra i piani reticolari del cristallo essendo nota la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati.

Mediante la diffrazione di raggi X si possono analizzare sia cristalli singoli che campioni policristallini. Nel caso di un cristallo singolo posto in rotazione attorno ad opportune direzioni durante l'analisi, si otterrà la cosiddetta **figura di diffrazione** che consiste in una serie di punti prodotti su una pellicola o lastra fotografica. Questi punti presentano una simmetria che è caratteristica del cristallo. Nel caso di un campione policristallino, invece, l'effetto combinato di tutti i piani cristallini produce una serie di figure a forma di cono (Figura 10.9) dette anche **coni di diffrazione**.

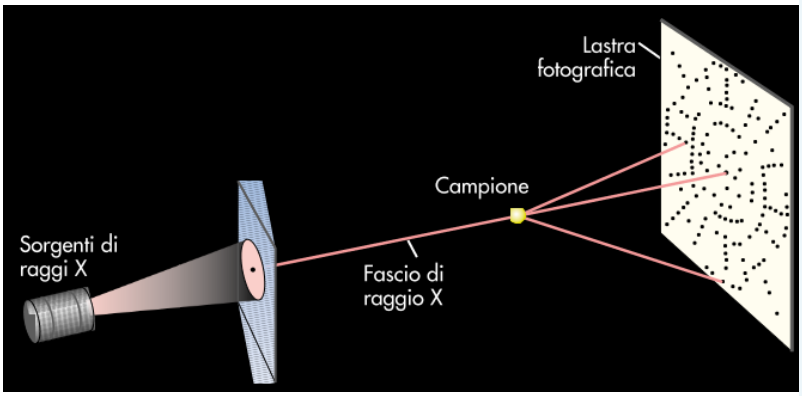


FIGURA 10.9 Nell'esperimento di diffrazione dei raggi X, un fascio di raggi X viene inviato su un solido cristallino. I

Dallo studio di queste figure di diffrazione è possibile ricavare tutte le informazioni necessarie alla determinazione delle distanze interplanari del cristallo e dei parametri della sua cella elementare.
I diffrattometri moderni non utilizzano più le lastre fotografiche, ma dispongono di analizzatori e di calcolatori che forniscono rapidamente le informazioni utili per poter classificare un cristallo.
È utile ricordare che anche altre particelle, come per esempio i neutroni, interagiscono con i nuclei atomici dando origine al fenomeno della diffrazione. I neutroni devono essere considerati delle particelle quantistiche e ad essi si può associare una radiazione di lunghezza d'onda ricavabile dalla relazione di de Broglie (vedi Capitolo 2) $\lambda = h/mv$, dove m e v rappresentano la massa e la velocità delle particelle considerate e h la costante di Planck.

10.5 Tipi di solidi. Allotropia, polimorfismo e isomorfismo

Come abbiamo detto nell'Introduzione i solidi possono essere suddivisi in due grandi categorie: **solidi cristallini** e **solidi amorfi** a seconda che presentino una struttura ordinata o no. In base ad una classificazione molto usata che prende in considerazione **il tipo di legame** esistente tra le particelle, i solidi cristallini si possono suddividere in **solidi ionici**, **covalenti**, **molecolari** e **metallici**. Prima di parlare in dettaglio di ciascun tipo di solido, introduciamo i concetti di **allotropia**, **polimorfismo** ed **isomorfismo** che sono utilizzati per i solidi cristallini.

L'**allotropia** è quella proprietà per cui un **elemento** può esistere in diverse forme cristalline che hanno proprietà chimiche e fisiche diverse, come ad esempio lo zolfo rombico e monoclino, il carbonio grafite, diamante e fullerene, ed il fosforo nero, bianco e rosso (il fosforo può cristallizzare in tutti e sette i sistemi cristallini). L'allotropia si distingue in **monotropia**, quando si ha una sola forma cristallina stabile per ogni valore di pressione e temperatura (le altre sono metastabili e tendono a trasformarsi in essa), ed **enantiotropia**, quando esistono diverse forme cristalline stabili e ciascuna di esse ha un definito campo di esistenza. Bisogna notare che sono dette allotrope anche quelle molecole che hanno diversa grandezza, sono cioè formate da un

numero di atomi diverso come ad esempio l'ossigeno, O_2, e l'ozono, O_3.

Il **polimorfismo** consiste nella possibilità da parte delle sostanze di cristallizzare in forme differenti che presentano diverse proprietà chimico–fisiche a secondo delle condizioni in cui si effettua la cristallizzazione.

La trasformazione da una forma ad un'altra avviene ad una determinata temperatura e pressione e quindi questo fenomeno è assimilabile ai passaggi di stato. A differenza però dei passaggi di stato, la trasformazione da una fase cristallina ad un'altra avviene in genere lentamente poiché essa richiede la demolizione di un reticolo cristallino e la formazione di un altro. Come esempio di polimorfismo possiamo citare il biossido di titanio, TiO_2, che cristallizza in due forme tetragonali (anatasio e rutilo) con parametri reticolari diversi ed in una rombica (brookite), ed il carbonato di calcio, $CaCO_3$, che cristallizza in una forma rombica (aragonite) ed in una trigonale (calcite).

L'**isomorfismo** è un fenomeno opposto al polimorfismo; esso si ha quando sostanze diverse possono esistere sotto forma di cristalli simili. Generalmente due sostanze isomorfe hanno valori molto prossimi dei parametri reticolari ed esse possono formare cristalli misti o soluzioni solide, cioè dei cristalli in cui la composizione di una sostanza nell'altra risulta costante. I cristalli misti non hanno punti di fusione o di solidificazione netti, ma essi fondono o solidificano in un intervallo di temperatura a volte molto ampio che dipende dai corrispondenti valori delle sostanze pure e dal loro rapporto nel

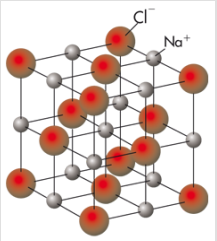


FIGURA 10.10 Struttura cristallina del cloruro di sodio.

cristallo. L'**isomorfismo** si dice **perfetto** o **completo** se le due sostanze isomorfe sono mescolabili in qualunque rapporto, **imperfetto** o **incompleto** se ciò avviene solo per determinati rapporti.

10.5.1 Solidi ionici

I **solidi ionici** sono caratterizzati da un reticolo in cui le particelle che si trovano nei nodi o siti reticolari sono **cationi** e **anioni** che si attraggono con forze non direzionali di natura elettrostatica tipiche del legame ionico (Capitolo 4). Le particelle ioniche che sono costituite da due specie atomiche la cui elettronegatività è molto differente possono essere considerate come delle sfere rigide ed impenetrabili. Ogni ione positivo è circondato da un certo numero di ioni negativi, che risulta a sua volta attorniato da altri ioni positivi secondo una simmetria che è tipica del sistema cristallino a cui appartiene il solido. Il numero di ioni vicini di carica opposta dipende dalle dimensioni relative del catione e dell'anione. Solitamente, quando il rapporto tra il raggio del catione e quello dell'anione, r_c/r_a, è compreso tra 0,41 e 0,73 si ha una struttura in cui ogni ione ha sei vicini equidistanti di carica opposta, come nel caso di NaCl, dove i cationi formano un reticolo cubico a facce centrate, f.c.c., (Figura 10.10) e gli anioni occupano tutti i siti ottaedrici.

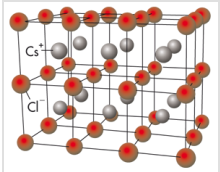


FIGURA 10.11 Struttura cristallina del cloruro di cesio.

Si può anche dire il viceversa, cioè che i cationi occupano tutti i siti ottaedrici mentre gli anioni formano un reticolo cubico a facce centrate. Se i rapporti sono maggiori di 0,73, ogni ione ha otto vicini di carica opposta, come avviene ad esempio nel caso di CsCl,

dove si hanno due celle cubiche primitive compenetrate (Figura 10.11).

Nel caso infine di rapporti minori di 0,41 si ha una struttura come quella ad esempio di ZnS in cui gli anioni S^{2-} formano un reticolo cubico a facce centrate, mentre i cationi Zn^{2+} occupano soltanto la metà dei siti tetraedrici a disposizione (Figura 10.12).

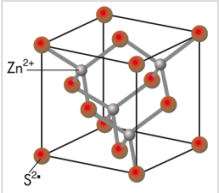


FIGURA 10.12 Esempio di reticolo ionico di tipo f.c.c.: ZnS.

Non è possibile individuare delle molecole singole come entità discrete all'interno di un cristallo ionico. La formula di un composto ionico è solo rappresentativa del rapporto minimo esistente tra gli ioni di carica opposta all'interno del cristallo in cui è garantita sempre l'elettroneutralità. Ad esempio, la formula del floruro di calcio, CaF_2, ci indica solo che nel reticolo cristallino sono presenti due ioni floruro, F^-, per ogni ione calcio, Ca^{2+}. Da un punto di vista energetico, il sistema costituito dalle specie ioniche separate ha un'energia maggiore rispetto a quello formato dagli ioni all'interno del reticolo cristallino.

L'energia che si sviluppa quando due specie ioniche di carica opposta a distanza infinita si uniscono per formare una mole di solido cristallino costituisce la cosiddetta **energia reticolare** che può raggiungere valori anche dell'ordine di qualche migliaio di chilojoule per mole ($kJ \cdot mol^{-1}$). Il legame ionico è forte e comporta una coesione molto grande delle strutture in cui esso è presente. Ne consegue che i cristalli ionici sono solidi duri (ma fragili a causa in genere dell'esistenza di superfici preferenziali di sfaldamento), hanno punti di fusione generalmente alti (per NaCl la temperatura di fusione ad 1 atm è 801°C) e conducono la

corrente elettrica soltanto quando sono fusi. La conducibilità del liquido ottenuto per fusione viene assicurata dalle stesse specie ioniche che hanno la possibilità di spostarsi sotto l'effetto di un campo elettrico esterno. Inoltre i solidi ionici sono molto solubili in solventi polari, come per esempio l'acqua (per esempio, il NaCl ha una solubilità di circa 310 g per litro di acqua a 25°C), poiché si manifestano forti interazioni elettrostatiche tra le molecole del solvente polare e gli ioni costituenti la superficie dei cristalli. I solventi polari come l'acqua, infatti, possono orientarsi in prossimità degli ioni del cristallo rivolgendo la parte negativa delle molecole verso i cationi e la parte positiva verso gli anioni. L'elevata costante dielettrica dell'acqua riduce molto le forze attrattive fra gli ioni in soluzione, favorendo la loro separazione e la loro **solvatazione** che consiste nella capacità che essi hanno di circondarsi di molecole di solvente.

Da un punto di vista termodinamico, perché il processo di solubilizzazione avvenga spontaneamente, deve verificarsi che $\Delta G<0$ sia nel caso di un processo endotermico che nel caso di un processo esotermico. Nel primo caso $\Delta H>0$ e, ricordando l'equazione di Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, deve verificarsi che anche $\Delta S>0$ in modo tale che $T\Delta S>\Delta H$ (si ricorda che in questo caso $\Delta S = \Delta S_{solvente} + \Delta S_{soluto}$). Per un processo di solubilizzazione esotermico, invece, $\Delta H<0$, e quindi ΔS può essere maggiore o minore di zero. Bisogna notare che, mentre l'entropia del soluto aumenta sempre con il suo passaggio in soluzione, nel caso del solvente può verificarsi una diminuzione della sua entropia dopo l'aggiunta del soluto, causata dalla presenza degli ioni che orientano le molecole del solvente stesso.

10.5.2 Solidi covalenti

I **solidi covalenti** possiedono un reticolo cristallino dove i siti sono occupati da **atomi** legati con legami covalenti e le forze di legame sono simili a quelle esistenti in molecole covalenti. L'energia reticolare di questi solidi è molto elevata poiché è quella necessaria a trasformare una mole di solido in gas atomico dopo avere spezzato dei legami chimici forti. Le sostanze appartenenti a questa classe di solidi, quindi, hanno altissime temperature di fusione e sono in genere molto dure. Esse inoltre presentano proprietà isolanti poiché tutti gli elettroni sono impegnati in legami covalenti e non possono spostarsi all'interno del cristallo. Bisogna comunque notare che, poiché un legame covalente può essere più o meno polare, le proprietà specifiche di questi solidi dipendono molto dal tipo di legame presente. Nell'Inserto 10.1 sono riportate le proprietà più importanti di due solidi covalenti molto conosciuti: il diamante e la grafite.

Un altro esempio di solido covalente molto comune è il biossido di silicio, SiO_2, chiamato comunemente silice, la cui struttura è rappresentata in Figura 10.13.

Si vede che SiO_2 è in realtà una enorme "molecola" con una struttura tale che il rapporto tra gli atomi di Si e di O è di 1:2.

Nella struttura di SiO_2 non è possibile distinguere entità discrete di SiO_2 poiché ogni atomo di Si è legato covalentemente a quattro atomi di O dando luogo ad una ibridizzazione sp^3 e ciascun atomo di O a due atomi di Si.

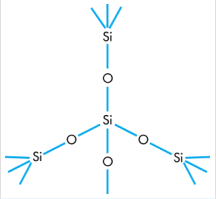


FIGURA 10.13 Struttura di SiO_2.

INSERTO 10.1 Alcune proprietà del diamante e della grafite

Il diamante e la grafite sono due forme allotropiche del carbonio. (Vedi Capitolo 19; Inserto 19.1, dove si parla di una terza forma allotropica, i fullereni). Entrambi questi solidi possono essere classificati come covalenti, ma i due diversi tipi di legame covalente esistenti nelle loro strutture giustificano l'esistenza di proprietà molto diverse. L'ibridizzazione dell'atomo di carbonio nel diamante è di tipo sp^3, mentre nella grafite essa risulta sp^2. La Figura 10.14a rappresenta la struttura geometrica del diamante e la sua cella cristallografica. La struttura della grafite è rappresentata nella Figura 10.14b.

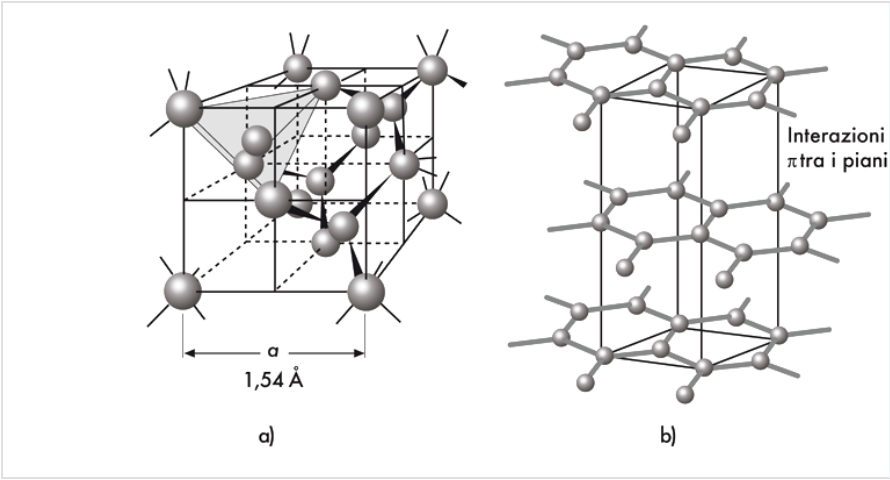


FIGURA 10.14 a) Rappresentazione della struttura geometrica del diamante Tutti i

Come si può osservare, nella struttura del diamante il carbonio è dotato di quattro orbitali sp^3 orientati verso i quattro vertici di un tetraedro. Nella grafite, invece, il carbonio impegna nell'ibridizzazione sp^2 solo tre orbitali atomici ed il quarto orbitale 2p (che è perpendicolare agli orbitali sp^2) forma legami di tipo π tra piani paralleli interagendo con altri orbitali 2p.
Riassumiamo le principali proprietà del diamante:

a) è un solido ad altissimo punto di fusione (fonde a temperatura superiore a 3550°C in assenza di ossigeno ed alla pressione di 1 atm), in presenza di aria brucia a circa 850°C e nel vuoto inizia a trasformarsi in grafite ad una temperatura di circa 1100°C;

b) è un solido molto duro (vedi Cap. 19, nota 3);

c) è un cattivo conduttore elettrico;

d) ha una densità elevata (3,5 g/ml a 20°C).

Alcune proprietà della grafite sono invece le seguenti:

a) è un solido, come il diamante, ad alto punto di fusione (in assenza di ossigeno ed alla pressione di circa 125 atm fonde alla temperatura di circa 3800°C), ma a secondo delle condizioni sperimentali può dar luogo a sublimazione (in assenza di ossigeno ma alla pressione di 1 atm sublima a circa 3350°C). Per quanto riguarda il punto di fusione si può notare che esso è molto elevato come quello del diamante poiché la fusione prevede non solo la rottura delle deboli interazioni interplanari ma anche dei forti legami covalenti che sono presenti in entrambe le forme allotropiche;

b) è un solido molto tenero;

c) la conducibilità elettrica è buona;

d) ha una densità inferiore a quella del diamante (circa 2,3 g/ml a 20°C);

e) ha buone capacità lubrificanti dovute alla presenza di piani paralleli che possono scorrere uno sull'altro.

10.5.3 Solidi molecolari

I solidi **molecolari** sono caratterizzati da un reticolo in cui i siti sono occupati da **molecole**. La loro struttura è caratterizzata rispetto a quella di tutti gli altri tipi di solidi dall'esistenza di unità molecolari discrete e da interazioni deboli di natura molto varia (ad esempio legami dipolari o ad idrogeno) tra le particelle che li costituiscono. Queste interazioni dipendono dal legame esistente

nelle molecole e cioè, in definitiva, dalla struttura elettronica degli atomi che le costituiscono. Le energie reticolari hanno valori che generalmente non superano le poche decine di $kJ \cdot mol^{-1}$ e sono uguali alle energie di sublimazione, cioè alle energie necessarie per trasformare una mole di solido in gas.

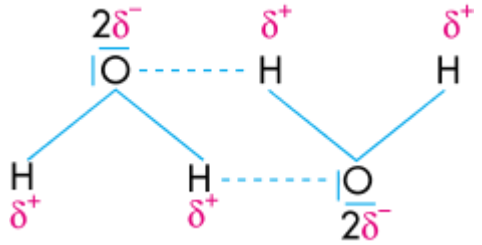
Questo tipo di struttura cristallina è tipica di elementi e composti che in condizioni di temperatura e pressione ordinarie sono gassosi, come ad esempio i gas nobili, l'azoto, l'ossigeno, CO_2 e moltissimi composti organici. Poiché le interazioni attrattive sono deboli e di molto inferiori all'intensità dei normali legami chimici, l'aderenza e l'impacchettamento delle particelle devono essere i più alti possibili affinché venga raggiunta una attrazione sufficiente a garantire l'esistenza del cristallo. Inoltre l'impacchettamento e la simmetria che si riscontrano in un cristallo rispecchiano quasi sempre la simmetria costituzionale delle singole molecole. Per quanto riguarda i punti di fusione, essi sono relativamente bassi e sono tanto più bassi quanto minore è la simmetria delle molecole che costituiscono il cristallo. Altre caratteristiche generali di questi solidi sono la loro scarsa durezza, la loro bassa densità e la loro scarsa capacità di condurre la corrente elettrica.

Quando nei solidi molecolari sono presenti soltanto forze di van der Waals, essi sono molto solubili in solventi apolari o a bassissima polarità, come ad esempio benzene, solfuro di carbonio e toluene. Solidi molecolari, invece, formati da molecole polari hanno una buona solubilità in solventi polari, come ad esempio alcoli e chetoni. L'acqua generalmente non riesce a sciogliere significativamente i solidi molecolari anche se essi sono costituiti da particelle molto polari poiché il legame che tiene impacchettate

le molecole nel reticolo cristallino ha un forte carattere covalente e viene difficilmente attaccato dalle molecole d'acqua.
Nell'Inserto 10.2 vengono descritti due solidi molecolari molto importanti, cioè il ghiaccio ed il CO_2, ed alcune differenze nelle loro proprietà chimico–fisiche vengono spiegate in base alla diversa geometria molecolare ed alle diverse intensità delle forze intermolecolari.

INSERTO 10.2

Due esempi di solidi molecolari: ghiaccio e CO_2 *L'acqua liquida quando cristallizza nello stato solido si trasforma in ghiaccio che è un tipico solido molecolare. L'atomo di ossigeno dell'acqua è ibridizzato* sp^3 *e pertanto la struttura geometrica della molecola* H_2O *può essere rappresentata, come abbiamo visto nel Capitolo 5, con angoli di legame H–O–H di 104° 31'. I legami H–O sono dovuti alla sovrapposizione degli orbitali* sp^3 *dell'ossigeno con gli orbitali 1s dell'idrogeno. Le due coppie di elettroni che non formano legami (lone–pair) occupano gli altri due orbitali* sp^3*. Ricordiamo che i quattro orbitali ibridi* sp^3 *sono diretti verso i vertici di un tetraedro. Sappiamo anche che la molecola è polarizzata e, a causa delle dimensioni ridottissime degli atomi di H, si instaura una forma di interazione, che è stata chiamata "legame ad idrogeno" e che può essere schematizzata per due molecole come segue:*



In questa figura δ^+ *e* δ^- *rappresentano frazioni di carica positiva e negativa, ed i trattini (– – –) il legame ad idrogeno.*
Quando l'acqua liquida solidifica trasformandosi in cristalli di ghiaccio, il legame ad idrogeno viene mantenuto e di conseguenza il solido acquista una struttura geometrica abbastanza "aperta", come è mostrato nella Figura 10.15. Si osserva inoltre che gli atomi di O hanno una disposizione tetraedrica e che ogni molecola

d'acqua può formare quattro legami ad idrogeno, due mediante l'ossigeno e due mediante i due idrogeni.
La struttura del CO_2 è lineare ed il suo momento dipolare risultante è nullo, pur essendo polari i due legami C=O come è stato mostrato nel Paragrafo 4.6.3.
Le interazioni intermolecolari nel caso di H_2O sono notevolmente più forti che nel caso di CO_2 dove non sono presenti legami ad idrogeno ma sono possibili solo deboli interazioni dipolari tra le molecole. Una diretta conseguenza di ciò è il più alto punto di fusione del ghiaccio (0°C) rispetto al CO_2 (−78°C) che viene chiamato comunemente ghiaccio secco.
Inoltre la densità del ghiaccio è relativamente bassa per la presenza di canali esagonali vuoti dovuti al tipo di struttura tetraedrica esistente al suo interno. Alla temperatura di 3,98°C (alla pressione di 1 atm) si raggiunge però un massimo di densità. L'esistenza di questo massimo può essere spiegata tenendo conto che all'aumentare della temperatura si verificano due fenomeni il cui effetto è opposto: la demolizione della struttura cristallina del ghiaccio, che comporta la graduale scomparsa dei canali esagonali vuoti, e la rottura dei legami ad idrogeno.

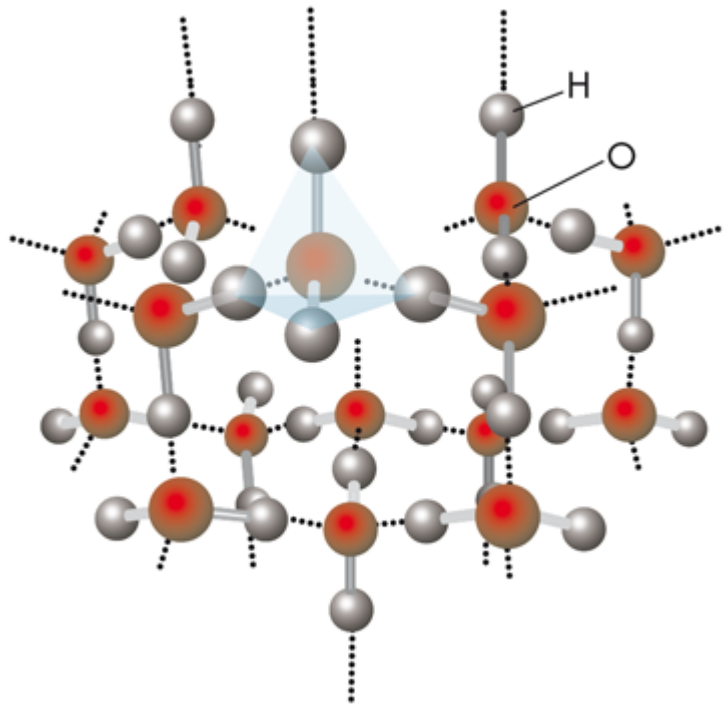


FIGURA 10.15 Rappresentazione della struttura del ghiaccio. Ogni atomo di ossigeno è legato a due atomi di idrogeno mediante legami

Il primo fenomeno tende a fare aumentare la densità, mentre il secondo tende a farla diminuire a causa dell'aumento della distanza tra le molecole di H_2O. Al di sotto di 3,98°C predomina la demolizione del reticolo cristallino, mentre al di sopra la rottura dei legami ad idrogeno.

10.5.4 Solidi metallici

I **solidi metallici** sono caratterizzati da un reticolo in cui i punti reticolari sono occupati da ioni legati mediante il legame metallico che non è direzionale. Come è stato detto nel Capitolo 5 questo legame è caratterizzato dal fatto che gli elettroni non sono localizzati ma possono spostarsi in tutto il reticolo da zone a bassa energia potenziale a zone ad alta energia potenziale. Questa proprietà è dovuta all'esistenza di orbitali molecolari estesi in tutto il cristallo. La struttura dei metalli presenta una disposizione in cui gli atomi sono impacchettati in modo da essere il più vicino possibile l'uno all'altro. I tipi di struttura più comuni sono la **cubica** e l'**esagonale** a cui si devono alcune proprietà specifiche dei solidi metallici.

La presenza di una nuvola elettronica delocalizzata su tutto il reticolo cristallino e interagente con i cationi metallici, che si trovano fissi in determinate posizioni reticolari, rende il legame metallico molto forte. La repulsione tra i cationi, infatti, non si verifica proprio grazie all'effetto di schermatura provocato dagli elettroni.

Le energie di legame nei metalli sono molto varie (da alcune decine a centinaia di $kJ \cdot mol^{-1}$) e di conseguenza anche i punti di fusione cambiano notevolmente da un metallo ad un altro. Il gallio, ad esempio, alla pressione di 1 atm, fonde ad una temperatura bassissima (29,8°C), mentre il tungsteno ha una

temperatura di fusione molto alta (3410°C). Inoltre esiste un metallo, il mercurio, che fonde a circa –39°C e che quindi in condizioni ambientali è un liquido.
È utile riassumere le proprietà generali dei solidi metallici. Essi presentano:

a) **aspetto brillante** e **lucente**;

b) **alta conducibilità termica ed elettrica**;

c) la proprietà di essere **malleabili** e **duttili**, di poter cioè essere facilmente ridotti in fili e lamine sottili.

La brillantezza e la lucentezza metalliche sono causate dalla possibilità da parte del metallo di assorbire fotoni con energie tipiche dello spettro solare o di emettere tutti i fotoni incidenti quando le differenze tra i livelli energetici degli atomi che lo costituiscono non consentono assorbimento.
Sia la conducibilità termica sia la conducibilità elettrica dei metalli sono dovute alla mobilità degli elettroni, che sono in grado di trasportare carica elettrica ed energia termica. Gli elettroni possono muoversi all'interno di una banda di valenza (quando essa è solo parzialmente occupata) o possono passare in una banda di conduzione adiacente o sovrapposta ad essa (quando la banda di valenza è completamente riempita).
La conducibilità elettrica è quel fenomeno che si manifesta quando viene applicato un campo elettrico esterno al solido metallico in presenza del quale gli elettroni, che in questo caso sono chiamati **elettroni di conduzione**, migrano verso il potenziale più alto. Si può dimostrare che la conducibilità elettrica decresce con l'aumentare della temperatura poiché aumenta la **resistenza** del materiale al passaggio degli elettroni. Per spiegare

ciò da un punto di vista microscopico basta ricordare che gli elettroni possono interagire durante il loro movimento con gli ioni del reticolo, cambiando continuamente la loro velocità e la loro direzione di moto. Se il cristallo fosse ideale (e ciò accadrebbe a T = 0 K), non vi sarebbero vibrazioni degli ioni intorno alla loro posizione di equilibrio e questi urti non potrebbero avvenire. Tutti i cristalli però sono reali, e le interazioni che si verificano sono tanto più frequenti (e quindi la conducibilità elettrica tanto più bassa e la resistenza più alta) quanto più alta è la temperatura poiché le vibrazioni termiche del reticolo sono più ampie.
Le buone proprietà meccaniche dei metalli (malleabilità e duttilità), che permettono una loro deformazione senza gravi modificazioni della struttura, sono dovute al tipo di impacchettamento degli atomi nel reticolo. Infatti gli atomi, nel caso soprattutto della struttura cubica, tipica ad esempio di Cu, Ag e Au, sono disposti formando dei piani che possono scorrere l'uno sull'altro quando il solido viene lavorato. Nella struttura esagonale tipica ad esempio di Cr, Mo e W o in altri tipi di struttura meno comuni (tetragonale e trigonale), i piani di atomi che hanno questa caratteristica sono in numero minore ed i metalli si presentano più duri e più fragili.

- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

10.6 Difetti nei cristalli e composti non stechiometrici

È quasi impossibile ottenere cristalli perfetti e nella maggior parte dei casi, nonostante essi abbiano la simmetria caratteristica del sistema cristallino a cui appartengono, sono presenti difetti sia microscopici che macroscopici. I solidi cristallini in cui questi si evidenziano marcatamente sono detti **solidi difettivi**.

I difetti più comuni sono le cosiddette **lacune** o **vacanze reticolari**, che consistono nella mancata occupazione di alcuni siti del reticolo cristallino, e i **difetti interstiziali**, che si hanno quando alcune particelle occupano posizioni intermedie ai siti reticolari.

È importante, inoltre, notare che essi sono mobili poiché le particelle possono spostarsi da un sito reticolare ad un altro vicino con una velocità di diffusione che aumenta all'aumentare della temperatura. In alcuni solidi ionici, ad esempio, la diffusione e quindi la conducibilità osservata è dovuta esclusivamente all'esistenza di difetti nel reticolo.

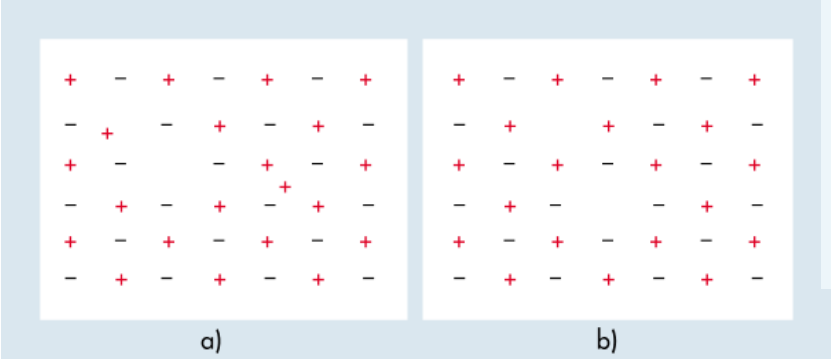


FIGURA 10.16 Difetti reticolari: (a) lacune in KCl, (b) sistemazioni intermedie di Ag.

Le lacune reticolari sono chiamate anche **difetti di Schottky,** mentre i difetti interstiziali sono detti **difetti di Frenkel**. Entrambi sono evidenziati in Figura 10.16 a e b e sono detti difetti **di punto**.

Un altro tipo di difetti sono le cosiddette **dislocazioni a spigolo** o **ad elica**, che sono illustrate in Figura 10.17 a e b**.** Le dislocazioni a spigolo si hanno quando un piano di atomi si inserisce solo parzialmente nel reticolo cristallino,

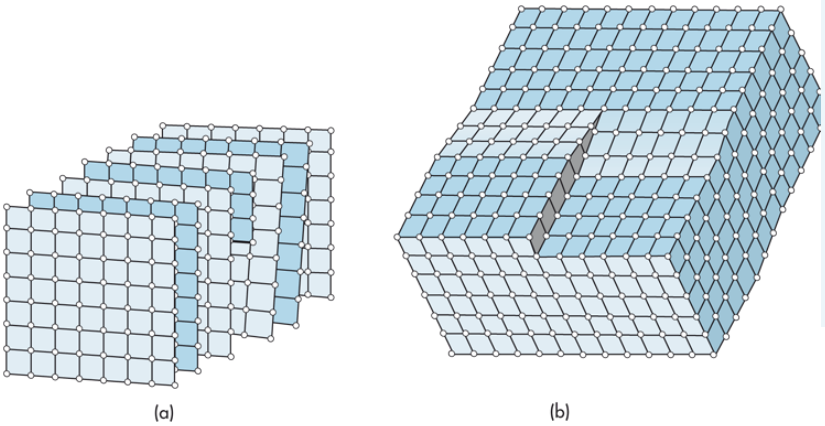


FIGURA 10.17 Dislocazioni: a) dislocazione a spigolo, b) dislocazione ad elica.

mentre quelle ad elica quando alcuni piani reticolari del cristallo appaiono come se avessero subito una rotazione attorno ad un asse, con un effetto simile al movimento rotatorio di una vite. In

questi casi, generalmente, il cristallo presenta sulla superficie punti particolarmente reattivi dove agenti esterni possono più facilmente esercitare la loro azione. Riducendo drasticamente il numero di difetti o, viceversa, aumentandone volontariamente il numero con l'introduzione di quantità definite di impurezze, si possono ottenere materiali resistenti con proprietà e caratteristiche tecnologiche molto interessanti. Un'applicazione di questi ultimi concetti è stata presentata nel Capitolo 5 a proposito dei semiconduttori drogati.

Infine citiamo i cosiddetti **centri–F,** il cui nome deriva dalla parola tedesca Farbenzentrum che significa centro di colore (vedi Figura 10.18). La formazione di questi difetti si ha quando un certo numero di anioni presenti in un cristallo viene ossidato ad atomi per effetto di radiazioni ultraviolette o di raggi X. Gli atomi che hanno delle dimensioni ridotte rispetto ai corrispondenti anioni sfuggono dal reticolo provocando la formazione di vacanze anioniche. Gli elettroni, invece, migrano nel cristallo finché non rimangono intrappolati nelle vacanze per effetto del campo elettrico creato dai cationi che si trovano nelle vicinanze di queste. In presenza di questo tipo di difetti i cristalli assumono colorazioni caratteristiche.

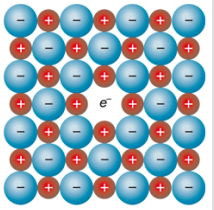


FIGURA 10.18 Reticolo cristallino con un centro F.

Abbiamo riportato nel Capitolo 1 la legge delle proporzioni definite o legge di Proust, ma non tutti i composti obbediscono ad essa. È stato dimostrato che moltissimi composti allo stato solido non hanno una composizione fissa e definita, cioè essi sono **non stechiometrici**. Molti ossidi metallici, come ad esempio FeO, TiO ed NiO, hanno composizioni variabili e ciò dipende dal fatto

che una specie può esistere in diversi stati di ossidazione. I primi due ossidi hanno una composizione che varia da $Fe_{0,85}O_{1,00}$ fino a $Fe_{0,95}O_{1,00}$ e da $Ti_{0,75}O$ fino a $Ti_{1,45}O$. Nel caso dell'ossido di ferro alcuni ioni Fe^{3+} possono sostituire nella struttura cristallina ioni Fe^{2+} (per mantenere l'elettroneutralità del composto sono necessari due ioni Fe^{3+} ogni tre ioni Fe^{2+}) e questo fa diminuire il rapporto stechiometrico di 1:1 tra ferro ed ossigeno. Nel caso di NiO, a seconda delle condizioni sperimentali alle quali il composto è preparato, si può avere un comportamento da isolante o da semiconduttore. In particolare, quando il composto viene preparato a 1100 K con un eccesso di nichel, esso risulta stechiometrico e si comporta da isolante. Quando invece esso viene preparato a temperature sensibilmente più alte ed in eccesso di ossigeno, il suo comportamento è quello tipico di un semiconduttore e la sua composizione è vicina a $Ni_{0,97}O$. In quest'ultimo caso nella struttura cristallina sono presenti sia ioni Ni^{2+} che ioni Ni^{3+} e si formano delle lacune cationiche per compensare l'incremento di carica positiva dovuto alla formazione di ioni Ni^{3+} al posto di Ni^{2+}. La conducibilità elettrica è dovuta alla migrazione di elettroni da ioni Ni^{2+} a ioni Ni^{3+}.

INSERTO 10.3

I cristalli liquidi *I cosiddetti cristalli liquidi costituiscono uno stato della materia termodinamicamente stabile con caratteristiche intermedie tra quelle dei solidi cristallini e quelle dei liquidi. Essi sono costituiti da particolari molecole organiche che hanno alcune proprietà tipiche dei liquidi, ma sono anisotrope per quanto riguarda le proprietà ottiche, elettriche, magnetiche ed elastiche. Questo tipo di sostanze ha avuto una notevole applicazione negli ultimi anni poiché esse sono*

state usate nella realizzazione dei "displays", cioè dei quadri luminosi dei calcolatori, degli orologi digitali e di molti strumenti elettronici. Una classificazione classica dei cristalli liquidi di G. Friedel li suddivide in smettici, nematici e colesterici. La complessità dell'argomento esula dagli scopi del presente volume, ma è utile qualche cenno sul tipo di disposizione delle particolari molecole che li costituiscono. In Figura 10.19 sono mostrati alcuni esempi di disposizioni molecolari di cristalli liquidi in differenti fasi smettiche. Come si può osservare, esiste a livello microscopico un ordine ed una orientazione preferenziale delle molecole (e dei loro centri) che tendono a disporsi in strati. Nelle fasi nematiche, invece, i centri delle molecole sono disposti casualmente come nei liquidi mentre la disposizione delle molecole è mediamente parallela rispetto ad una certa direzione, cioè si presenta orientata come nei solidi. I cristalli liquidi si trasformano a basse temperature in solidi cristallini.

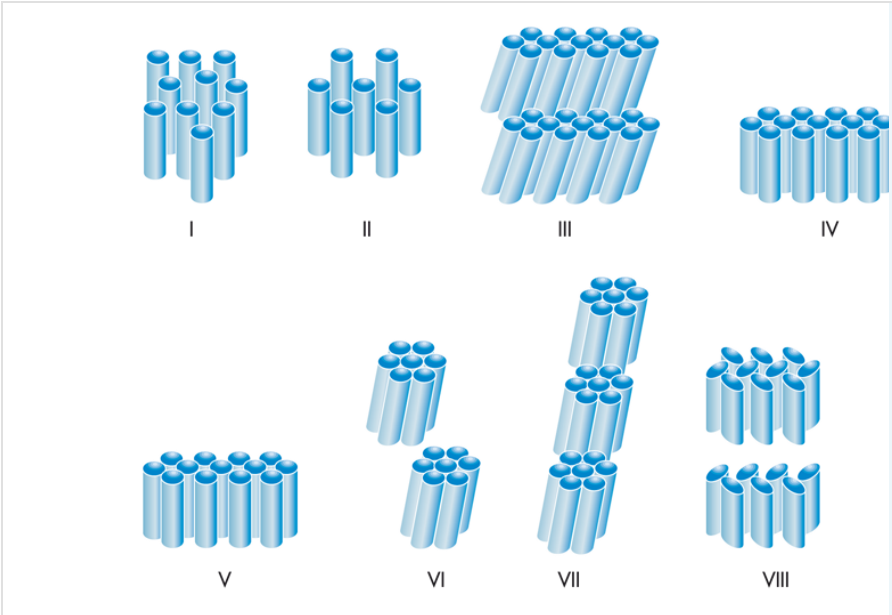


FIGURA 10.19 Modelli (I-VIII) della disposizione molecolare di cristalli liquidi in differenti fasi smettiche. Le

- Forum

- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

10.7 Solidi amorfi

Nei paragrafi precedenti abbiamo parlato delle sostanze cristalline in cui le particelle presentano una struttura ordinata. Esistono alcune sostanze solide chiamate **solidi amorfi** che non presentano questa caratteristica ed in cui le particelle sono disposte in modo disordinato. Essi presentano proprietà isotrope poiché non vi sono direzioni preferenziali nella disposizione delle particelle. Bisogna però considerare che la caratteristica di esistere come solidi amorfi non è tipica solo di alcune sostanze. Infatti, una stessa sostanza, come ad esempio lo zolfo, può esistere sia come solido cristallino che come solido amorfo a secondo delle condizioni sperimentali adoperate per la sua preparazione. In genere si ottiene un solido cristallino se la velocità di raffreddamento della sostanza fusa è bassa, un solido amorfo se questa velocità è elevata. Il fenomeno della cristallizzazione, infatti, dipende da due fattori: la possibilità che le particelle hanno di muoversi nella fase liquida ed il tempo necessario perché il processo si svolga, cioè perché sia raggiunta l'impalcatura del reticolo cristallino. Se le particelle sono poco mobili, cioè se la loro **viscosità** è elevata, come nel caso dello zolfo, esse cristallizzano solo quando la solidificazione avviene molto lentamente. La viscosità è quella proprietà del liquido che si manifesta come resistenza al moto di ciascuna particella rispetto alle altre che le sono vicine. Essa è dovuta alle forze intermolecolari ed è anche chiamata **attrito interno**. La viscosità aumenta fortemente con il diminuire della temperatura: può accadere che si abbia un valore di viscosità talmente elevato che il processo di cristallizzazione

risulti fortemente ostacolato e prima del raggiungimento del punto di solidificazione si ottenga un solido amorfo. Questi solidi vengono anche chiamati **liquidi sottoraffreddati o vetri**. Per i solidi amorfi la fusione o la solidificazione avvengono in un ampio intervallo di temperatura poiché esse non sono determinate da rottura di legami ma semplicemente da una diminuzione (fusione) o da un aumento (solidificazione) della viscosità.
I **vetri** hanno una grande applicazione industriale ed alcune loro proprietà magnetiche ed elettriche sono simili a quelle dei solidi cristallini. Recentemente sono state usate delle fibre di vetro per la trasmissione di segnali audio e di segnali luminosi. Bisogna infine ricordare che anche i cosiddetti cristalli sono dei vetri particolari e non devono essere confusi con i solidi cristallini.

Esercizi e Quesiti

10.1 Date le seguenti sostanze solide:
a) NaCl, b) B, c) Au, d) $CaCO_3$, e) Li,
dire quali tra queste sono solidi covalenti e giustificare la risposta.
10.2 Indicare quale tipo di solido (ionico, covalente, molecolare, metallico) formano le seguenti sostanze quando solidificano:
a) O_2; b) H_2S; c) Pt; d) KCl; e) $Al_2(SO_4)_3$; f) Ne; g) C.
10.3 La paraffina è una sostanza solida tenera che fonde a bassa temperatura e non conduce la corrente né allo stato solido né allo stato liquido. Dire di quale tipo di solido si tratta.
10.4 Spiegare il significato del termine energia reticolare per un cristallo ionico.
10.5 Gli ioni di un solido cristallino, per esempio KCl, posseggono energia cinetica alla temperatura di 20°C? Se la risposta è positiva, qual è la natura di questa energia cinetica?
10.6 Qual è il numero dei sistemi cristallini? Quale sistema contiene il numero maggiore di elementi di simmetria?
10.7 Qual è la differenza tra allotropia e polimorfismo?
10.8 Cosa si intende per difetti nei cristalli? Quali sono i più importanti?
10.9 Cosa sono i parametri di cella?
10.10 Che differenza c'è tra un solido cristallino ed uno amorfo?
10.11 A cosa è dovuta l'alta conducibilità elettrica dei solidi metallici? Perché nei solidi covalenti la conducibilità elettrica è molto scarsa?
10.12 Perché i raggi X possono essere utilizzati per determinare la struttura dei cristalli?
10.13 Spiegare perchè il ghiaccio galleggia nell'acqua.

10.14 Indicare quali tipi di solidi formeranno i seguenti composti: a) CCl_4; b) N_2; c) Mg; d) NaCl.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

11 I liquidi e i cambiamenti di stato nei sistemi ad un componente

Introduzione

In questo capitolo descriveremo le principali caratteristiche dello stato di aggregazione liquido, dopo avere introdotto alcuni concetti termodinamici fondamentali che sono utilizzabili nello studio della Chimica.
Generalmente il valore di entropia di un liquido è più alto rispetto a quello di un solido, ma più basso rispetto a quello di un gas. Se si associa la funzione di stato entropia al grado di disordine di un sistema, si può affermare che un sistema allo stato liquido presenta un disordine superiore a quello che si ha nello stesso sistema allo stato solido, ma inferiore a quello riscontrabile quando quel sistema è gassoso.
Lo studio quantitativo dei liquidi presenta difficoltà rispetto ai solidi e non sono possibili trattazioni matematiche altrettanto rigorose. Da considerazioni su vari aspetti delle forze intermolecolari sono state elaborate molte teorie sulla struttura dei liquidi che però si sono rivelate molto complesse.
Le proprietà dello stato liquido sono intermedie tra quelle dello stato aeriforme e quelle dello stato solido. Ciò è

dovuto principalmente all'entità delle interazioni esistenti fra le particelle e la diffrattometria di raggi X ha evidenziato che anche nei liquidi esiste un inizio di formazione di struttura.
In questo capitolo verranno illustrati anche i cambiamenti di stato e si vedrà che le condizioni sperimentali alle quali essi avvengono sono specifiche per ogni sostanza, anche se è possibile descrivere dei comportamenti generali.

11.1 I liquidi: generalità

I **liquidi** sono dotati di **volume proprio** ma si presentano **privi di forma**, assumendo quella del recipiente che li contiene.
Le forze intermolecolari tra le particelle di un liquido sono intermedie tra quelle che si instaurano nei solidi e quelle che si hanno nei gas. Nei solidi (**volume e forma propri**) si hanno delle interazioni relativamente forti che sono sufficienti a mantenere le particelle in determinate posizioni e la loro energia cinetica è solo di tipo vibrazionale, a differenza dei liquidi dove le particelle possono translare e scorrere una sull'altra. Nei gas (**né forma né volume propri**) tali forze sono deboli e si osserva una facilità di movimento molto più grande rispetto ai liquidi; ciò è evidenziato da un cammino libero medio delle particelle particolarmente elevato.
Un altro concetto molto utile è quello di **volume libero**, cioè il volume non occupato da particelle, che può essere associato a tutti e tre gli stati di aggregazione. Nel caso dei liquidi, esso è stimato intorno al 3% dell'intero volume, a differenza dei gas nei quali raggiunge valori notevolmente maggiori.

Così come le forze intermolecolari ed il volume libero nei liquidi hanno valori intermedi rispetto a quelli dei solidi e dei gas, lo stesso avviene per molte delle loro proprietà.
Per esempio, ad una stessa temperatura, la densità di un liquido è intermedia tra quelle osservate per una sostanza gassosa e una solida, ed analoghe considerazioni possono essere fatte per la compressibilità ed altre proprietà come la viscosità (misura delle forze che impediscono lo scorrimento delle molecole) e la diffusione.
I solidi ed i liquidi possiedono una **superficie,** che presenta delle caratteristiche molto diverse da quelle che si riscontrano all'interno della loro massa. Sulla superficie, infatti, sono confinati alcuni fenomeni interessanti poiché le forze intermolecolari che agiscono sulle particelle non sono bilanciate (vedi Figura 11.1).

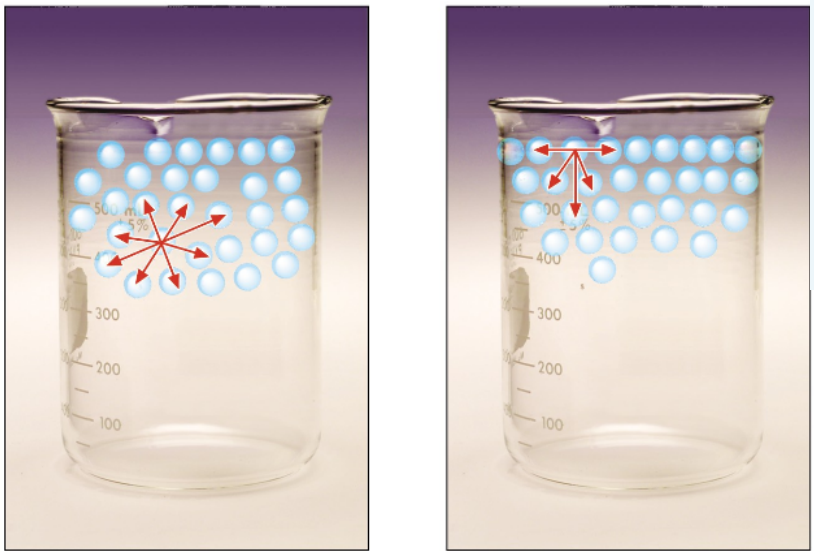


FIGURA 11.1 Rappresentazione delle interazioni all'interno e sulla superficie di un liquido.

A causa di questa "insaturazione" esiste una risultante delle forze residue che dà origine alla cosiddetta **tensione superficiale**, che

viene indicata con γ o Γ. Essa è specifica per ogni liquido e per ogni solido, ma approfondimenti su questo argomento saranno fatti in altre discipline. L'esistenza della tensione superficiale si manifesta, per esempio, nella tendenza delle superfici a diventare le più piccole possibili. Per questo motivo, le gocce di un liquido tendono ad assumere la forma sferica che presenta, a parità di volume, la minima superficie.

La tensione superficiale rappresenta, in generale, una forza, riferita ad una unità di lunghezza (le sue dimensioni sono espresse in $N \cdot cm^{-1}$ o dine $\cdot$ cm^{-1}), presente tra la superficie di separazione di un liquido e di un gas o tra quella di due liquidi non miscibili. Essa è fisicamente equivalente all'energia interfacciale (espressa in $J \cdot m^{-2}$).

Per ciò che riguarda i solidi, è utile ricordare il fenomeno dell'**adsorbimento** che comporta un aumento della concentrazione di una specie chimica in prossimità e sulla superficie, dove essa può esistere sotto forma di adsorbato. Questo fenomeno è molto importante in **catalisi** (vedi Capitolo 14) sia da un punto di vista scientifico che industriale.

Altri due fenomeni, che definiremo in seguito e che sono legati alla natura ed all'intensità delle interazioni sulla superficie, sono quelli per cui alcune particelle passano dallo stato liquido o dallo stato solido allo stato aeriforme.

Entrambi i fenomeni sono caratterizzati da una grandezza che dipende dalla temperatura e che è chiamata **tensione o pressione di vapore**. Di essa si parlerà nel prossimo paragrafo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

11.2 L'evaporazione. La tensione o pressione di vapore e la sua dipendenza dalla temperatura

L'evaporazione rappresenta il passaggio dallo stato liquido a qu vapore. Se consideriamo un liquido puro contenuto in un rec aperto mantenuto ad una certa temperatura, dopo un certo osserveremo che il recipiente resterà vuoto, cioè **il liquido evaporato.**

Se invece il liquido si trova in un recipiente chiuso, si osserverà c parte di esso passerà in fase vapore e dopo un certo tempo si stabil situazione di **equilibrio dinamico** per cui il numero di partice nell'unità di tempo passa dallo stato liquido allo stato (**evaporazione**) risulterà uguale a quello che dallo stato vapor allo stato liquido (**condensazione**) (vedi Figura 11.2 a e b). Ques si può esprimere dicendo che le **velocità** di **evaporazion condensazione** sono uguali.

Una spiegazione adeguata di questo fenomeno da un punto c energetico sarà fornita nel seguito utilizzando l'equazione di Ma Boltzmann di cui si è parlato nel Capitolo 7 a proposito della distrib delle velocità molecolari dei gas.

La pressione dovuta alle molecole di vapore sul liquido all'equilibrio ed alla temperatura considerata è chiamata **tensi pressione di vapore** del liquido. I valori delle pressioni di va

molti liquidi sono tabulati e quelli relativi all'acqua a varie temp
sono riportati in Tabella 11.1.
Bisogna notare che all'equilibrio liquido–vapore il valore dell'
libera del vapore (G_V) e quella del liquido (G_L) sono uguali (ΔG
$G_L = 0$) e che la pressione di vapore si mantiene costante nel te
una data temperatura. Per ciò che riguarda i solidi si possono fa
considerazioni simili, ma è utile ricordare che a parità di condi
tensioni di vapore dei solidi generalmente non raggiungono, ris
liquidi, valori molto elevati.

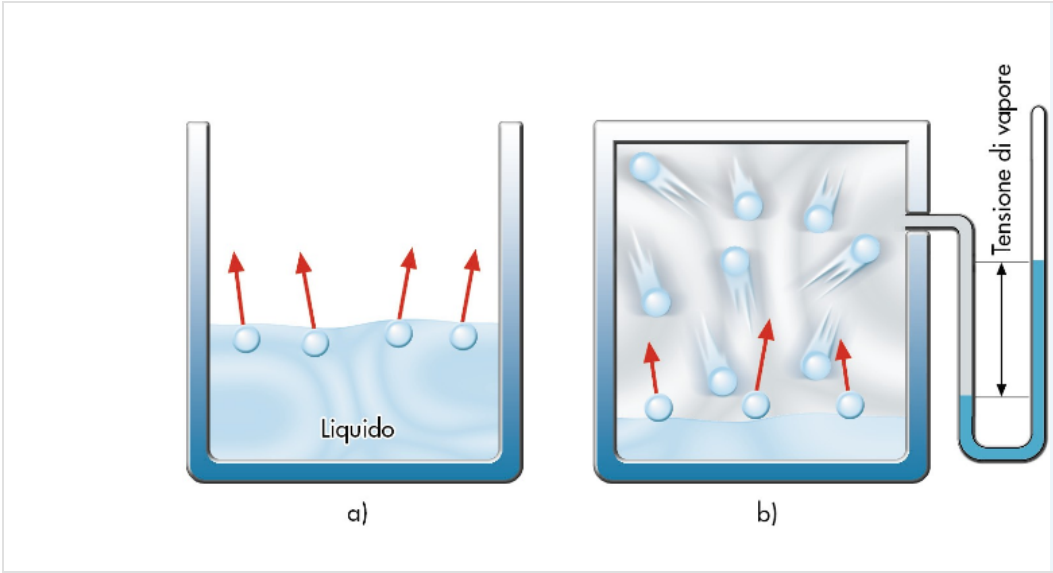


FIGURA 1
a) Rappres zione dell'evap ione di u liquido ir recipient aperto: d un certo tempo il recipient svuota. b Rappres zione del

TABELLA 11.1 Pressione di vapore dell'acqua a varie temperature

Temp. (°C)	Pressione (torr)	Temp. (°C)	Pressione (tor
0	4,6	23	21,1
1	4,9	24	22,4
2	5,3	25	23,8
3	5,7	26	25,2
4	6,1	27	26,7
5	6,5	28	28,3
6	7,0	29	30,0
7	7,5	30	31,8
8	8,0	35	42,2
9	8,6	40	55,3
10	9,2	45	71,9
11	9,8	50	92,5
12	10,5	55	118,0
13	11,2	60	149,4
14	12,0	65	187,5
15	12,8	70	233,7
16	13,6	75	289,1
17	14,5	80	355,1
18	15,5	85	433,6
19	16,5	90	525,8
20	17,5	95	633,9
21	18,7	100	760,0
22	19,8	105	906,1

Le quantità di calore da somministrare per portare in fase gasso mole di liquido o di solido sono rispettivamente le variazioni di **er molare** di **evaporazione** (ΔH_{ev}) e di **sublimazione** (ΔH_{sub}). grandezze dipendono solo dalla temperatura.

Solo una frazione di particelle di liquido ha energia sufficiente a
nella fase vapore e questa frazione, N_E, può essere determinata
detto sopra, utilizzando la legge di Maxwell–Boltzmann:

$$N_E = Ne^{-E/RT}$$

dove N rappresenta il numero totale di particelle, e la base dei lo
naturali, E l'energia che compete alle particelle co
nell'evaporazione, ed R (8,314 J • mol^{-1} • K^{-1}) e T hanno i sig
noti.
Si può ricavare una relazione che lega la tensione di vapore con
(nel caso del sistema liquido–vapore) e con la temperatura.
All'equilibrio la velocità di evaporazione del liquido, v_{ev}, è ugu
velocità di condensazione del vapore, v_c:

$$v_{ev} = v_c$$

Il termine v_{ev} dipende dalla frazione di particelle che hanno
uguale o maggiore dell'energia (entalpia) di evaporazione, ΔH_{ev}, e
si può scrivere:

$$v_{ev} = c_1 \bullet e^{-\Delta H_{ev}/RT}$$

dove c_1 è una costante.
Per quanto riguarda la velocità di condensazione, v_c, essa dipend
concentrazione delle particelle in fase vapore e cioè dalla pr
esercitata dal vapore sul liquido, quindi dalla sua tensione di vap
cui si può scrivere:

$$v_c = c_2 \bullet P$$

dove c_2 è una costante.

Poiché all'equilibrio le due velocità, v_{ev} e v_c sono uguali si può scri

$$He_2\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2]$$

da cui si ricava la seguente relazione:

$$P = c_3 \bullet e^{-\Delta H_{ev}/RT}$$

dove c_3 è una costante che è uguale al rapporto tra c_1 e c_2 e s
simboli hanno il significato noto. Questa espressione mostra
tensione di vapore, P, dipende esponenzialmente in modo opp
ΔH_{ev} e dalla temperatura, T. Infatti, il valore di P è tanto più
quanto più alto è il valore di ΔH_{ev} (ΔH_{ev} è sempre maggiore di
più bassa la temperatura.
Applicando il logaritmo decimale al primo e al secondo m
dell'ultima relazione e considerando due generiche pressioni di va
un liquido P_1 e P_2, alle corrispondenti temperature T_1 e T_2, si ha
seguenti due espressioni:

$$\log P_1 = \log c_3 - \frac{\Delta H_{ev1}}{2{,}3RT_1}$$

$$\log P_2 = \log c_3 - \frac{\Delta H_{ev2}}{2{,}3RT_2}$$

Sottraendo membro a membro ed eguagliando, si ha:

$$\log P_1 - \log P_2 = -\frac{\Delta H_{ev1}}{2{,}3RT_1} + \frac{\Delta H_{ev2}}{2{,}3RT_2}$$

Se T_1 e T_2 differiscono di poco tra di loro (circa 10 K), allora Δ
ΔH_{ev2} possono essere considerati uguali ed indicati come ΔH_{ev}.

Tenendo conto, inoltre, delle proprietà dei logaritmi e mette evidenza - $\frac{\Delta H_{ev}}{2,3R}$ si ottiene:

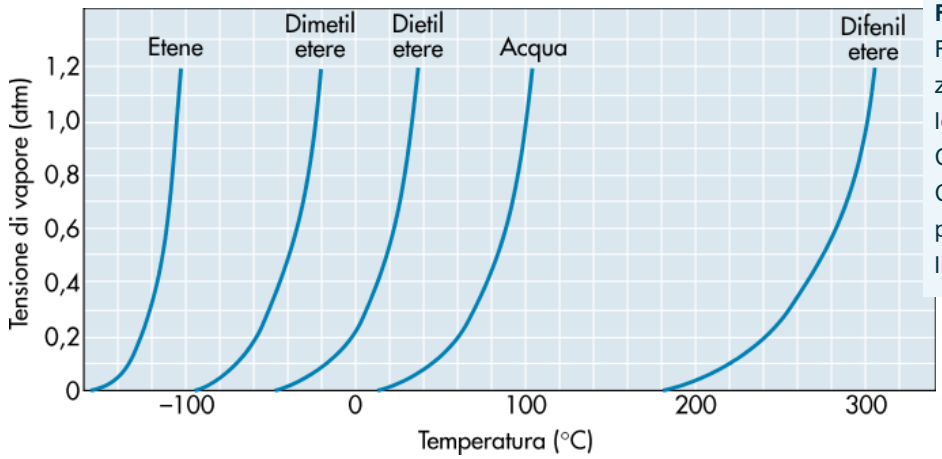
$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{ev}}{2,3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Quest'ultima relazione è nota come **legge di Clausius–Clap** (forma integrale) ed in Figura 11.3 è riportata una sua rappresent L'equazione in questa forma permette di ricavare il valore della pr di vapore P_1 (o P_2) se si conoscono i valori delle temperature T_1 e cui differenza non deve essere superiore a qualche decina di gra valore della pressione di vapore P_2 (o P_1). Se deriviamo log P rispe temperatura (nel caso del sistema liquidovapore) si ottiene:

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{2,3RT^2}$$

ed essendo $\Delta H_{ev} > 0$ la pressione di vapore è sempre crescente al c della temperatura ($\frac{d\log P}{dT} > 0$)

La legge di Clausius–Clapeyron può essere ottenuta anc considerazioni termodinamiche (vedi Inserto 11.1) partendo dal fa per un equilibrio liquido–vapore $\Delta G = 0$.



FIGUR
Rappr
zione
legge
Claus
Clape
per va
liquidi

INSERTO 11.1

È noto che $\Delta G = 0$ per un equilibrio chimico e fisico e nel caso specifico di un equ liquido-vapore, $G_L = G_V$. Ricordando che:

$$G = H - TS \qquad (1)$$

differenziando si ha:

$$dG = dH - TdS - SdT \qquad ($$

Analogamente, ricordando che:

$$(23)(1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{g/atomo})(6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{atomi/mol}) = 23\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

differenziando si ha:

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad ($$

Sostituendo nella (2) il valore di dH si ottiene:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Applicando il 1° Principio della Termodinamica in forma differenziale nel caso d trasformazione reversibile (per la quale l'unico lavoro possibile è del tipo PV), si ha:

$$dE = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} \qquad (6$$

Sostituendo, inoltre, nella (6) dQ_{rev} = TdS (dal 2° Principio della Termodinamica) e = PdV si ottiene:

$$dE = TdS - PdV \qquad (7$$

ovvero:

$$dE - TdS + PdV = 0 \qquad (8$$

Sostituendo quest'ultima relazione nella (5) si ha:

$$dG = VdP - SdT \qquad (9$$

e ricordando che si sta considerando l'equilibrio liquido–vapore, per il quale deve esser = dG_L, *si può scrivere:*

$$V_L dP - S_L dT = V_V dP - S_V dT$$

dove i pedici L e V indicano rispettivamente lo stato di aggregazione liquido e v Ordinando e raggruppando, si ha la seguente relazione:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_V - S_L}{V_V - V_L} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad (11$$

Sostituendo $\Delta H_{ev}/T$ al posto di ΔS ed RT/P al posto di ΔV V_V (considerando trascur volume di liquido e supponendo di considerare una mole di gas ideale) si ha:

$$\frac{dP}{dT} = P \bullet \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2} \qquad (12)$$

e, separando le variabili:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \frac{\mathrm{dT}}{T^2} \qquad (13)$$

Integrando fra le temperature T_1 e T_2 cui corrispondono le pressioni P_1 e P_2 e conside ΔH_{ev} costante, si ha:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{ev}}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (1$$

Questa espressione, ricavata con ragionamenti termodinamici, è uguale a precedentemente ottenuta mediante considerazioni di tipo cinetico–molecolare.

Gli Esempi 11.1 ed 11.2 illustrano alcune applicazioni della tens vapore.

ESEMPIO 11.1

Ordinare le seguenti sostanze, che si trovano tutte alla stessa temperatura, seco tensione di vapore crescente: PH_3, SbH_3 e BiH_3.

La tensione di vapore di qualsiasi sostanza (liquida o solida) dipende dal tipo di inte tra le particelle. Considerando l'esempio specifico, ricordando alcune proprietà del s periodico, si può notare che l'elettronegatività diminuisce spostandosi dall'alto verso il in un gruppo. Di conseguenza nella molecola PH_3 si avrà la più grande differe elettronegatività tra l'elemento centrale e l'H ed il momento dipolare risultante sarà p rispetto alle altre due molecole. Ciò comporta un'interazione più forte tra le molecole d

Un ragionamento simile può essere fatto per prevedere qualitativamente l'entità polarità, del tipo di interazioni intermolecolari e di conseguenza della pressione di delle altre due molecole.

Quindi, ordinando secondo la tensione di vapore crescente, si ha:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

ESEMPIO 11.2

La tensione di vapore di un liquido a 25°C è 20.000 Pa. Calcolare la tensione di vap torr a 50°C sapendo che ΔH_{ev} è uguale a 30,0 kJ • mol^{-1}.

Si tratta di utilizzare opportunamente la legge di Clausius–Clapeyron:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{ev}}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si cambiano le dimensioni della pressione di vapore, P_1, da Pa in torr:

$$20.000 \text{ Pa} = 20.000 \text{ Pa}/133{,}3 \text{ Pa} \bullet \text{torr}^{-1} = 150 \text{ torr}$$

Quindi si sostituiscono i valori numerici, trasformando in J/mol il valore del ΔH_{ev} es
in kJ/mol:

$$\log 150/P_2 = -\frac{30.000 \text{ J} \bullet \text{mol}^{-1}}{2{,}3 \bullet 8{,}31 \text{ J} \bullet \text{K}^{-1} \bullet \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{298{,}15\text{K}} - \frac{1}{323{,}15\text{K}}\right.$$

da cui P_2 = 370 torr.

Nel seguito illustreremo i cambiamenti di stato di aggregazione,
trasformazioni fisiche mediante le quali si passa da uno s
aggregazione ad un altro.

11.3 Passaggi di stato nei sistemi ad un componente: curve di riscaldamento e di raffreddamento, principio di Le Chatelier

Fino ad ora sono stati studiati i gas, i liquidi ed i solidi e sono state studiate alcune loro proprietà. Si prenderanno ora in esame sistemi costituiti da stati di aggregazione diversi in equilibrio tra di loro.

Lo stato di aggregazione di una sostanza dipende dai valori di temperatura e di pressione considerati. Gli stati di aggregazione sono determinati principalmente dal tipo di forze esistenti tra le particelle e, sottraendo o fornendo energia sotto forma di calore, si possono modificare queste forze facendo avvenire un **cambiamento** o **passaggio di stato**.

Il passaggio di stato da solido a liquido prende il nome di **fusione**, quello da liquido a vapore di **evaporazione**, quello da solido a vapore di **sublimazione**.

Nei diagrammi di stato dei sistemi ad un componente vengono riportate le curve di equilibrio tra i vari stati di aggregazione di un determinato sistema. Queste curve sono costruite fornendo gradualmente al sistema piccole quantità di calore, aspettando che

si pervenga all'equilibrio e registrando di volta in volta i valori di pressione e di temperatura.
Nel caso di cambiamenti di stato che vengono fatti avvenire in recipienti chiusi in presenza della sola specie in esame, le informazioni sperimentali sono riportate nei cosiddetti **diagrammi di stato** che sono caratteristici di ciascuna sostanza.
Si supponga, ad esempio, di riscaldare una sostanza solida a pressione costante a partire dalla temperatura T_i e di seguire la variazione di temperatura in funzione del tempo di riscaldamento: si otterrà una curva simile a quella riportata nella Figura 11.4 ed essa prende il nome di **curva di riscaldamento**.

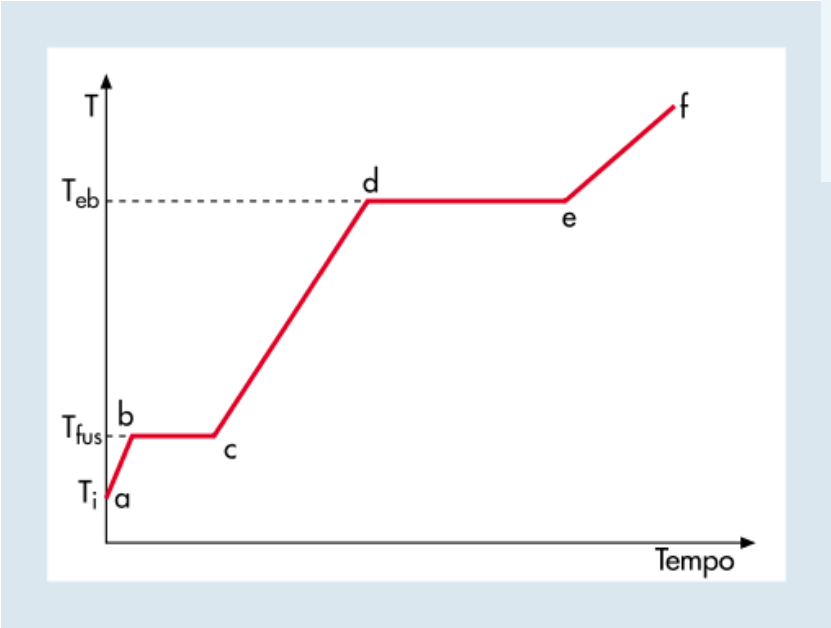


FIGURA 11.4 Curva di riscaldamento di un solido.

Si interpreteranno ora qualitativamente i diversi tratti della curva.

- Nel tratto **ab** la sostanza si riscalda: il calore fornito al sistema viene utilizzato per aumentare l'energia cinetica media delle molecole del solido, le cui vibrazioni

diventano sempre più significative e di conseguenza la temperatura aumenta nel tempo sino al raggiungimento della temperatura di fusione $\mathbf{T_{fus}}$;

- nel tratto **bc** la sostanza fonde: la temperatura del sistema rimane costante durante la trasformazione da solido a liquido poiché il calore fornito al solido viene utilizzato solo per aumentare l'energia potenziale delle particelle. La lunghezza di questo tratto dipende dalla quantità di sostanza presente: il calore necessario per trasformare un grammo di sostanza da solido a liquido prende il nome di **calore latente di fusione** (è definito latente poiché non provoca aumento di temperatura). Se ci si riferisce ad una mole di sostanza si parla di **calore latente molare di fusione**;

- nel tratto **cd** il liquido si riscalda: il calore fornito al sistema viene utilizzato per aumentare l'energia cinetica media delle molecole del liquido. La temperatura del sistema cresce sino alla temperatura di ebollizione $\mathbf{T_{eb}}$ alla quale le molecole riescono a vincere le forze che le tenevano unite nel liquido;

- nel tratto **de** il liquido bolle: la temperatura resta costante durante il passaggio di stato da liquido a vapore poiché il calore viene utilizzato solo per aumentare l'energia potenziale delle molecole. Il calore necessario a far evaporare una mole di liquido prende il nome di **calore latente molare di evaporazione**;

- nel tratto **ef** la temperatura aumenta poiché il calore fornito viene utilizzato per aumentare l'energia cinetica media delle molecole di vapore.

Le pendenze dei tratti ab, cd ed ef dipendono dal calore specifico ed esse sono diverse poiché il calore specifico di una sostanza dipende dal suo stato di aggregazione.

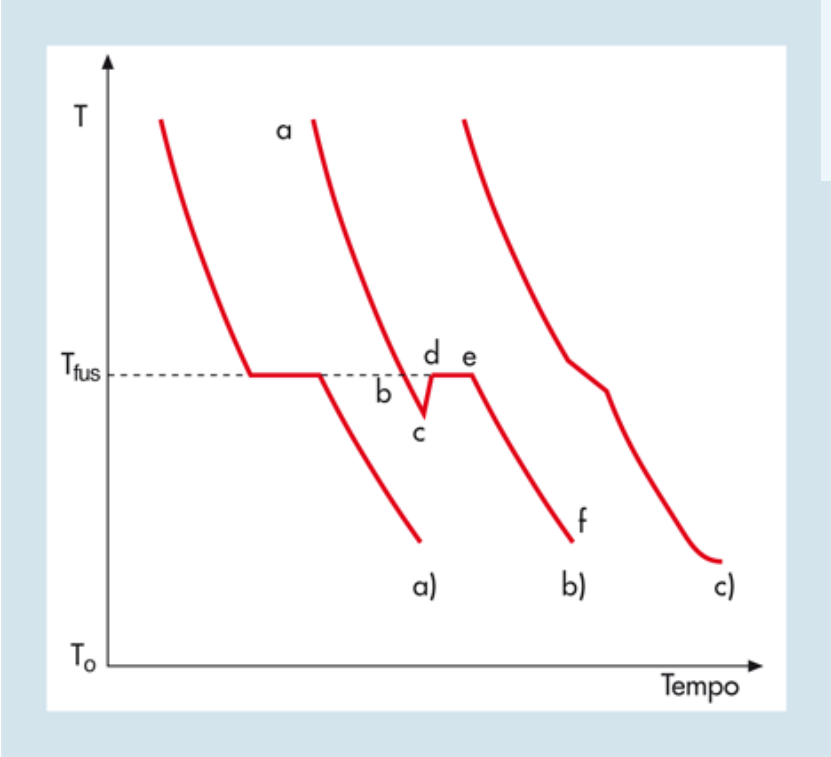


FIGURA 11.5 Curve di raffreddamento di vari solidi.

Inoltre, la lunghezza del tratto **de** è maggiore di quella del tratto **bc** poiché il processo di evaporazione richiede una quantità di calore maggiore rispetto al processo di fusione, cioè $\Delta H_{ev} > \Delta H_{fus}$.

Le curve di raffreddamento di una sostanza sono analoghe a quelle di riscaldamento, con la differenza che le pendenze delle curve sono ovviamente negative (Figura 11.5).

Il passaggio di stato da liquido a solido prende il nome di **solidificazione**, da gas a liquido di **liquefazione** (da vapore a liquido si preferisce usare il termine **condensazione)**, da vapore a solido di **brinamento**.

Alla temperatura T_{fus} non inizia la solidificazione ma la temperatura continua a diminuire sino a quando non si ha formazione di un primo germe cristallino che favorisce l'inizio

dell'organizzazione delle particelle liquide nel reticolo cristallino del solido. Successivamente il calore ceduto nel tratto **bc** viene riassorbito dal sistema per cui la temperatura risale velocemente al valore T_{fus}. Nel tratto **de** il processo di solidificazione avviene regolarmente a temperatura costante.

Riassumendo, quindi, il sottoraffreddamento è dovuto alla difficoltà del liquido a sistemarsi secondo una struttura perfettamente ordinata tipica del reticolo cristallino del solido.

Spesso durante la solidificazione possono verificarsi dei fenomeni di **soprafusione** (o **sottoraffreddamento**), come si può osservare nella curva b) della Figura 11.5.

Nel caso dei solidi amorfi, l'assenza di una struttura cristallina ordinata fa sì che non si abbia una temperatura di fusione esattamente definita. Le curve di raffreddamento (vedi Figura 11.5, curva c) non presentano tratti a temperatura costante ma solo flessi. Lo stesso vale per le curve di riscaldamento che sono caratterizzate da intervalli di temperatura durante i quali la sostanza riscaldata prima rammollisce, poi diventa un fluido altamente viscoso ed infine passa allo stato liquido.

Nel Paragrafo 11.2 si è parlato dell'equilibrio liquido–vapore che rappresenta un esempio di **equilibrio dinamico** di tipo **fisico** (diverso dall'equilibrio chimico che verrà trattato nei Capitoli 15 e 16) ed esso può essere raggiunto sia partendo da uno stato di aggregazione che dall'altro.

Bisogna ricordare, però, che perché si possa parlare di equilibrio fisico o chimico, non è sufficiente la contemporanea presenza di diversi stati di aggregazione o di reagenti e prodotti di

una reazione, ma deve essere sempre valida la relazione $\Delta G = 0$.

H. Le Chatelier (1860-1930)

Un principio molto importante, che vale per entrambi i tipi di equilibri, è il **Principio dell'equilibrio mobile o di Le Chatelier (1850–1930)**. Questo principio qualitativo si può enunciare nel modo seguente: **"se un sistema in equilibrio è sottoposto ad una sollecitazione esterna, viene cioè variato qualche parametro, come ad esempio la pressione o la temperatura, esso reagisce in modo tale da annullare o rendere minimo l'effetto della sollecitazione".** Nel caso specifico dell'equilibrio liquido–vapore, diminuendo, ad esempio, il volume del recipiente a temperatura costante, si osserverà uno spostamento del sistema verso lo stato liquido (condensazione del vapore), che è lo stato che occupa il minor volume. In questo modo il sistema all'equilibrio reagisce in modo da annullare, per quanto è possibile, la perturbazione esterna rappresentata dalla diminuzione di volume.

11.4 Esempi di diagrammi di stato: diagramma di stato dell'acqua, del biossido di carbonio e dello zolfo

Allo scopo di approfondire i passaggi di stato si riportano come esempi il diagramma di stato dell'acqua, del biossido di carbonio e dello zolfo. Prima di discutere questi diagrammi è utile presentare il concetto di **fase**.

Si definisce **fase** quella parte di un sistema che è fisicamente e chimicamente omogenea in tutte le sue parti (le sue proprietà chimico–fisiche sono identiche indipendentemente dal punto considerato). Una fase può consistere di una quantità grande o piccola e può essere suddivisa in un certo numero di pezzi o cristalli più piccoli. Così il ghiaccio rappresenta un'unica fase sia se presente sotto forma di un unico blocco ovvero sotto forma di un insieme di piccoli cristalli. Di particolare importanza è il numero delle fasi presenti in un sistema e di questo parleremo successivamente.

Nella Figura 11.6 è rappresentato il diagramma di stato dell'acqua. L'osservazione della figura permette di fare varie considerazioni, alcune delle quali sono riportate nel seguito:

- Sono distinguibili tre regioni, in ognuna delle quali è presente un solo stato di aggregazione. Se si considera, ad esempio, il punto A di coordinate P_A e t_A, l'acqua si

trova, in quelle condizioni di pressione e di temperatura, allo stato liquido. Tutti i punti compresi in queste regioni corrispondono ad un sistema detto bivariante, per cui è possibile cambiare, entro certi limiti, la temperatura e la pressione senza che vari lo stato di aggregazione.

- Le curve a, b e c che separano tali regioni rappresentano curve di equilibrio tra due stati di aggregazione. In particolare, la curva a rappresenta l'equilibrio tra solido e vapore, la curva b l'equilibrio tra liquido e vapore e la curva c l'equilibrio tra solido e liquido. In ogni punto di queste curve ad ogni valore fissato di temperatura o di pressione corrisponde rispettivamente un solo valore di pressione o di temperatura (sistema monovariante).

- Le tre curve si intersecano in un punto, detto **punto triplo**, in cui coesistono, in equilibrio, i tre stati di aggregazione. Le coordinate del punto triplo, che sono caratteristiche di ogni sostanza, per l'acqua sono 0,01°C e 4,58 torr. Si dice che il punto triplo corrisponde ad un sistema con grado di libertà zero o zerovariante (vedi Paragrafo 13.3), cosicché qualunque variazione della pressione o della temperatura determina la scomparsa di almeno una fase.

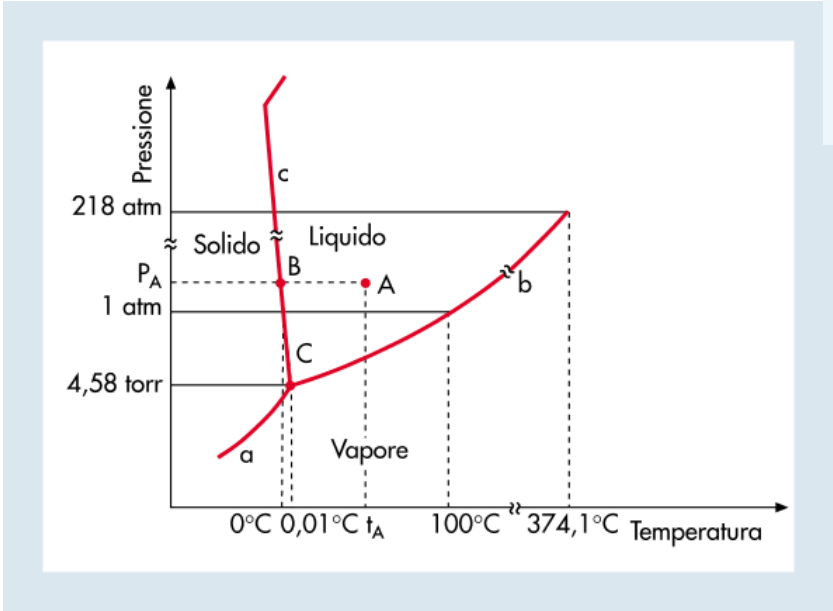


FIGURA 11.6 Diagramma di stato dell'acqua.

Consideriamo adesso le trasformazioni che subisce l'acqua allo stato solido quando essa viene riscaldata a pressione costante. Prendiamo in esame una serie di casi:

1. Se la pressione è 1,0 atm (760 torr), i punti di intersezione dell'isobara con la curva c e la curva b corrispondono rispettivamente alla **temperatura di fusione** (0°C) ed alla **temperatura di ebollizione** (100°C) dell'acqua. Al di sotto di 0°C è stabile la fase solida (ghiaccio); tra 0°C e 100°C è stabile la fase liquida e sopra 100°C si ha la presenza del solo vapore.

2. Se la pressione è compresa tra 760 e 4,58 torr, il riscaldamento provoca prima la fusione del ghiaccio e successivamente l'evaporazione dell'acqua liquida.

3. Se la pressione è inferiore a quella del punto triplo, non si ha il fenomeno della fusione ed il ghiaccio si trasforma in vapore senza passare attraverso lo stato liquido.

Le curve a e b rappresentano gli andamenti della tensione di vapore del solido e del liquido in funzione della temperatura. In particolare la curva a, che si riferisce all'equilibrio sublimazione $\rightleftarrows$ brinamento, viene rappresentata dalla legge di Clausius–Clapeyron espressa nella forma seguente:

$$P = C \cdot e^{-\Delta H_{sub}/RT}$$

dove P è la tensione di vapore del ghiaccio, ΔH_{sub} è la variazione di entalpia nel processo di sublimazione e gli altri simboli hanno il significato noto.

La curva b, che si riferisce all'equilibrio evaporazione $\rightleftarrows$ condensazione, viene rappresentata dalla legge di Clausius–Clapeyron vista nel Paragrafo 11.2:

$$P = C \cdot e^{-\Delta H_{cv}/RT}$$

dove P è la tensione di vapore dell'acqua, ΔH_{ev} è la variazione di entalpia nel processo di evaporazione e gli altri simboli hanno il significato noto. Bisogna notare che al punto triplo la tensione di vapore del ghiaccio e dell'acqua liquida sono uguali. La curva b si interrompe a 374,1°C, cioè alla **temperatura critica** dell'acqua al di sopra della quale non può esistere la fase liquida. La **pressione critica** corrispondente a questa temperatura è uguale a 218 atm. È utile ricordare che una sostanza che si trova al di sopra del suo punto critico (corrispondente alla temperatura ed alla pressione critica) è chiamata **fluido supercritico**, poiché il termine fluido si riferisce sia a gas sia a liquidi.
La curva c, infine, che si riferisce all'equilibrio solido $\rightleftarrows$ liquido, viene rappresentata dalla legge di Clausius–Clapeyron che può essere espressa anche nella forma seguente:

$$\frac{1}{2} mv^2 = E - V$$

Quest'ultima può essere ottenuta sostituendo nell'Equazione 11 dell'Inserto 11.1 ΔS con $\Delta H_{fus}/T$.
Il simbolo ΔH_{fus} rappresenta la variazione di entalpia nel processo di fusione dell'acqua, ΔV la variazione di volume nel passaggio solido–liquido e gli altri simboli hanno il significato noto. Da quest'ultima espressione si ricava che la pendenza della curva c può essere positiva o negativa a secondo del segno di ΔV, poiché il segno di ΔH_{fus} è sempre positivo essendo il processo di fusione endotermico. Nel caso dell'acqua, poiché il volume del solido è maggiore di quello del liquido (ciò avviene eccezionalmente per l'acqua a causa della presenza dei legami ad idrogeno), il segno di ΔV è negativo e quindi la pendenza della

curva c come si può vedere nella Figura 11.6 risulta negativa. Ciò comporta che il punto di fusione dell'acqua si abbassa per effetto dell'aumento di pressione.

L'influenza della pressione sulla temperatura di fusione del ghiaccio può essere anche spiegata qualitativamente per mezzo del principio di Le Chatelier.

Se si considera, infatti, un sistema costituito da un recipiente chiuso contenente acqua e ghiaccio in equilibrio ad una data pressione e ad una data temperatura, aumentando la pressione, tale sistema reagisce in modo da annullare o rendere minimo l'effetto della sollecitazione esterna. Ciò avviene trasformando del ghiaccio in acqua che occupa un volume minore. Essendo la trasformazione dallo stato solido allo stato liquido un processo endotermico ($\Delta H>0$), l'energia necessaria alla trasformazione viene acquistata come energia interna dell'acqua per cui le molecole rallentano il loro moto e corrispondentemente la temperatura del sistema si abbassa.

L'equilibrio solido $\rightleftarrows$ liquido si stabilisce quindi ad una temperatura più bassa per cui, in definitiva, il punto di fusione dell'acqua si abbassa per effetto dell'aumento di pressione.

Bisogna notare che la pendenza della curva c è negativa soltanto sino alla pressione di 2115 atm. Per pressioni superiori l'inclinazione della curva cambia poiché il volume del ghiaccio diventa minore di quello dell'acqua. Infatti, a pressioni superiori a 2115 atm si incontrano altri tipi di ghiaccio con strutture cristalline differenti da quella del ghiaccio comune.

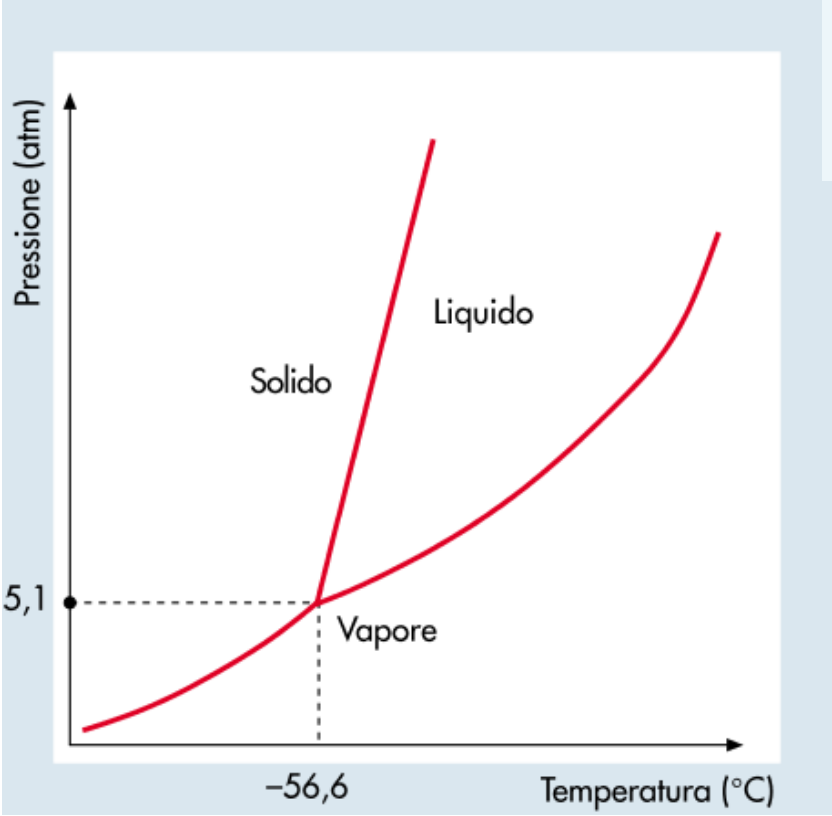


FIGURA 11.7 Diagramma di stato del biossido di carbonio.

Questo fenomeno per cui esistono differenti forme cristalline di una stessa sostanza è chiamato **polimorfismo** o **allotropia**. Una sintesi del significato delle varie regioni e curve del digramma di stato dell'acqua è riportata nell'Inserto 11.2.

Nella Figura 11.7 è mostrato il diagramma di stato del biossido di carbonio. Come per la maggior parte delle sostanze, il volume di CO_2 solido è minore di quello di CO_2 allo stato liquido, per cui la pendenza della curva relativa all'equilibrio solido $\rightleftarrows$ liquido presenta una pendenza positiva. Quindi per quanto riguarda le considerazioni sull'influenza della pressione sulla temperatura di fusione, esse sono opposte a quelle fatte nel caso dell'acqua. L'applicazione del principio dell'equilibrio mobile giustifica il fatto che il punto di fusione del biossido di carbonio aumenta

all'aumentare della pressione. Infatti, anche in questo caso l'equilibrio si sposta verso lo stato di aggregazione che occupa il minor volume, quindi verso lo stato solido. Poiché la trasformazione da liquido a solido avviene con cessione di calore ($\Delta H<0$), all'aumento di pressione corrisponde un aumento di temperatura, per cui l'equilibrio solido $\rightleftarrows$ liquido si ristabilisce ad una temperatura più alta.

Le coordinate del punto triplo del biossido di carbonio sono 5,1 atm e –56,6°C. Poiché la pressione del punto triplo è notevolmente superiore alla pressione atmosferica, in condizioni ordinarie, quali per esempio 25°C e 1 atm, il CO_2 non può esistere allo stato liquido. Il CO_2 solido, usato come sostanza refrigerante, è chiamato ghiaccio secco poiché in condizioni ordinarie sublima senza bagnare. Alla pressione di 1 atm la trasformazione da solido a vapore avviene alla temperatura di –78,5°C e questa temperatura si mantiene costante sino alla completa scomparsa del solido.

Finora abbiamo descritto casi di sostanze che si presentano, a seconda delle condizioni, nei tre stati di aggregazione solido, liquido, vapore. Ora presentiamo il caso dello zolfo che allo stato solido dà luogo al fenomeno dell'**allotropia**, può cioè esistere in due forme cristalline diverse: **zolfo rombico** e **zolfo monoclino**. Il termine allotropia differisce da polimorfismo poiché esso è riferito agli **elementi puri**, mentre il polimorfismo ai **composti** (vedi Cap. 10, paragrafo 10.5).

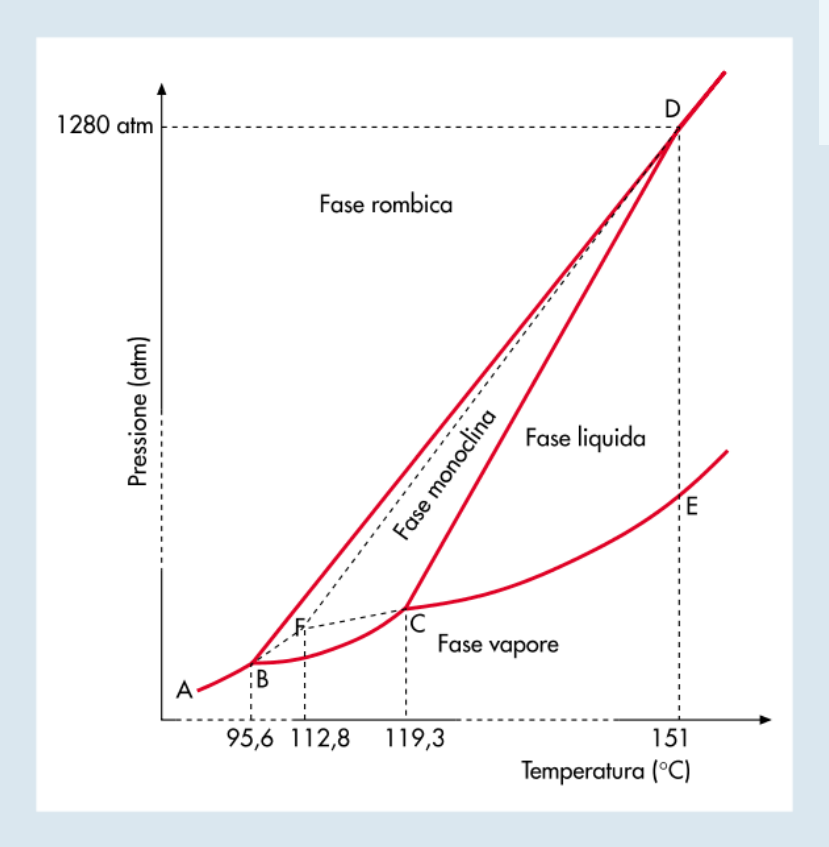


FIGURA 11.8 Diagramma di stato dello zolfo.

Lo zolfo, quindi, si presenta in quattro fasi: una fase gassosa, una liquida e due fasi solide.

Nel diagramma riportato in Figura 11.8 possiamo distinguere quattro regioni corrispondenti ai campi di stabilità di ognuna delle quattro fasi. Al di sotto di 95,6°C lo zolfo è stabile solo nella forma rombica. Per temperature superiori e sino al punto di fusione (119,3°C) lo zolfo può esistere nella forma monoclina: il campo di esistenza della fase monoclina è limitato alle condizioni di temperatura e di pressione corrispondenti ai punti interni alla regione BCD. Per pressioni molto alte, superiori a 1280 atm, lo zolfo cristallino è stabile solo nella forma rombica.

Le curve AB, BC e CE rappresentano rispettivamente gli andamenti della tensione di vapore dello zolfo rombico, dello zolfo

monoclino e dello zolfo liquido in funzione della temperatura; le curve CD e BD rappresentano invece l'influenza della pressione sulla temperatura di fusione dello zolfo monoclino e sulla temperatura di trasformazione dalla fase rombica alla fase monoclina. In ogni punto di queste curve il sistema è monovariante (vedi Paragrafo 13.3).

I punti B, C e D rappresentano tre punti tripli in cui sono presenti in equilibrio tre fasi diverse. Il punto C è simile al punto triplo dell'acqua poiché in questo punto coesistono una fase solida, la fase liquida e la fase vapore. Nel punto B coesistono zolfo rombico, zolfo monoclino e vapore, mentre nel punto D sono in equilibrio fase rombica, fase monoclina e liquido.

La trasformazione da zolfo rombico a zolfo monoclino avviene solo se lo zolfo rombico viene riscaldato molto lentamente. Infatti tale trasformazione è lentissima poiché comporta il trasferimento di molecole di zolfo da un reticolo cristallino ad un altro e la probabilità che tale processo avvenga non è così alta come può essere, per esempio, quella del passaggio dallo stato solido allo stato liquido. Di conseguenza, se il riscaldamento è rapido, si ha direttamente il passaggio di stato da zolfo rombico alla fase liquida o alla fase vapore senza formazione di zolfo monoclino. In questo caso si avrà un diagramma diverso e le curve degli equilibri detti "**metastabili**" tra zolfo rombico, liquido e vapore sono rappresentate nella Figura 11.8 dalle linee tratteggiate BF, FD, FC.

Il punto F è un quarto punto triplo e rappresenta il punto di equilibrio tra zolfo rombico metastabile, zolfo liquido e zolfo vapore.

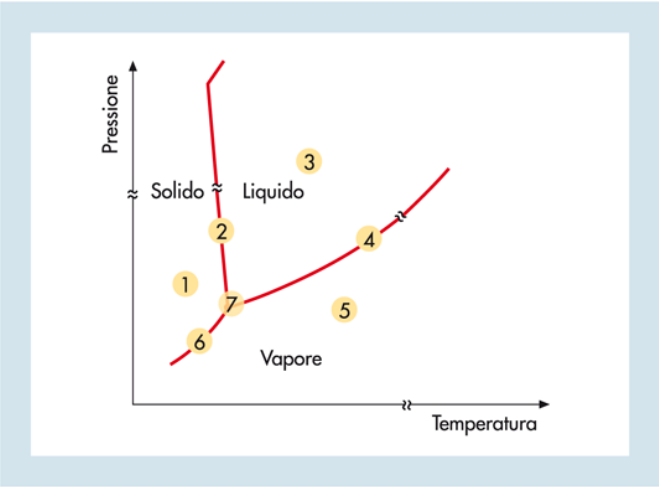
Sono stati illustrati esempi di sistemi ad un componente. Nel prossimo capitolo saranno presentati esempi di sistemi a due o

più componenti e si discuteranno alcune loro proprietà, sia fisiche sia chimiche. Si vedrà che il loro comportamento è abbastanza diverso da quello dei sistemi ad un componente.

INSERTO 11.2

① ***Avvenuto passaggio di stato***
liquido → solido
oppure
vapore → solido
Condizione di stabilità:
$G_s < G_l$ *o* $G_s < G_v$

② ***Equilibrio tra fasi***
solido $\rightleftarrows$ *liquido*
Condizione di equilibrio:
$G_s = G_l$



③ ***Avvenuto passaggio di stato***
solido → liquido
oppure
vapore → liquido
Condizione di stabilità:
$G_l < G_s$ *o* $G_l < G_v$

④ ***Equilibrio tra fasi***
liquido $\rightleftarrows$ *vapore*
Condizione di equilibrio:
$G_l = G_v$

⑤ ***Avvenuto passaggio di stato***
solido → vapore
oppure
liquido → vapore
Condizione di stabilità:
$G_v < G_s$ *o* $G_v < G_l$

⑥ ***Equilibrio tra fasi***
solido $\rightleftarrows$ *vapore*
Condizione di equilibrio:
$G_s = G_v$

⑦ ***Equilibrio tra fasi***
solido $\rightleftarrows$ *liquido* $\rightleftarrows$ *vapore*
Condizione di equilibrio:
$G_s = G_l = G_v$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

11.1 Indicare qualitativamente come varia il valore della tensione di vapore di H_2S, H_2Se e H_2Te ad una certa temperatura alla quale le tre sostanze sono liquide.

11.2 Indicare qualitativamente come varia il valore della tensione di vapore di HCl, HBr, HI ad una certa temperatura alla quale le tre sostanze sono liquide.

11.3 Calcolare il ΔH_{ev} in kJ • mol^{-1} per il gallio sapendo che la sua tensione di vapore è uguale a 0,010 torr a 1029°C e a 0,10 torr a 1154°C.

11.4 Applicando il principio di Le Chatelier all'equilibrio acqua–ghiaccio, spiegare perché un aumento di pressione provoca la fusione del ghiaccio.

11.5 Sapendo che per lo zolfo il volume del solido è minore di quello del liquido, determinare in quale direzione si sposta l'equilibrio solido $\rightleftarrows$ liquido per effetto di una diminuzione di pressione, motivando la risposta con l'applicazione del principio dell'equilibrio mobile.

11.6 Spiegare il concetto di volume libero di un liquido e le conseguenze in termini di comprimibilità e di viscosità.

11.7 Stabilire qualitativamente se l'idrazina (N_2H_4) ha un punto di ebollizione maggiore o minore rispetto all'etene (C_2H_4).

11.8 Sapendo che ΔH_{ev} per l'acqua a 100°C è uguale a 9700 cal • mol^{-1}, calcolare la tensione di vapore dell'acqua liquida a 110°C.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

12 Sistemi a due o più componenti (Parte I)

Introduzione

Introduzione In questo e nei capitoli successivi saranno illustrate alcune proprietà fisiche e chimiche dei sistemi a due o più componenti. Finora abbiamo parlato di sistemi formati da una sola sostanza ed abbiamo dedotto molte delle loro proprietà riferendoci ad alcuni principi di carattere generale. I sistemi a due o più componenti sono più complessi, esistono problemi di definizioni e di linguaggio ed è necessario stabilire in modo semplice come esprimere la quantità relativa di un componente rispetto agli altri. Per definire questi sistemi occorre quindi conoscere, oltre alla temperatura ed alla pressione, la loro composizione. Inoltre, per la loro descrizione, come si è visto per i sistemi ad un componente, verranno anche utilizzati dei diagrammi costruiti mantenendo costante la temperatura o la pressione.

12.1 I sistemi a due o più componenti: generalità

Un sistema a due o più componenti, detto anche **miscela** o **miscuglio**, è una porzione di materia (aperta, chiusa o isolata) che contiene due o più sostanze.
Un sistema di questo tipo, che può esistere in un qualunque stato di aggregazione, può essere **omogeneo** o **eterogeneo**: si dice **omogeneo** quando le proprietà chimico–fisiche sono identiche in qualsiasi suo punto, **eterogeneo** se le proprietà variano a secondo di quale punto venga considerato.
Ricordando la definizione di **fase** data nel capitolo precedente, si comprende facilmente che una miscela omogenea è formata da un'unica fase, mentre una miscela eterogenea da più fasi. Si è visto, ad esempio, come nel caso dello zolfo possono esistere due fasi allotropiche diverse, entrambe appartenenti allo stato di aggregazione solido.
Le miscele omogenee di due o più componenti sono dette anche **soluzioni**. Esse possono essere **solide, gassose** o **liquide**. Le soluzioni liquide sono sistemi molto importanti poiché sono sede di molte reazioni chimiche anche in campo industriale e di molti processi naturali e biologici.
Un esempio di soluzione solida è dato dalle leghe; i miscugli gassosi, tra cui ad esempio l'aria, costituiscono sempre delle soluzioni perché i gas sono miscibili in tutte le proporzioni. Le soluzioni liquide possono essere formate da due o più componenti liquidi o da un componente liquido in cui vengono sciolti uno o più componenti solidi o uno o più componenti gassosi. Molto comuni sono le soluzioni acquose e spesso, riferendosi ad esse, si parla genericamente di soluzioni.
In Figura 12.1 è riportata una classificazione generale dei sistemi ad uno e a due o più componenti.

Descriviamo ora ciò che accade quando NaCl solido viene aggiunto all'acqua gradualmente ed a temperatura ambiente, poiché questo esempio si presta bene per approfondire il concetto di fase. Si osservano i seguenti fenomeni.
Inizialmente NaCl solido, venendo a contatto con H_2O liquida, si scioglie velocemente, ma dopo l'aggiunta di una certa quantità si può notare che esso non si scioglie (solubilizza) più, anzi si deposita sul fondo del recipiente.

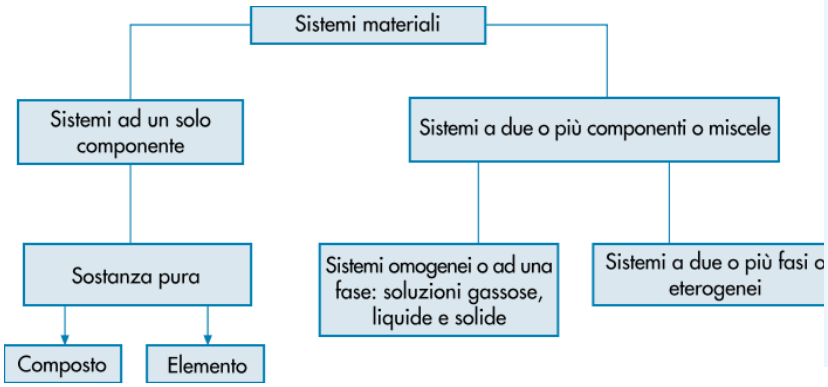


FIGURA 12.1 Classificazione dei sistemi materiali ad uno e a due o più componenti.

La quantità rimasta indisciolta è chiamata **corpo di fondo**, mentre la soluzione sovrastante viene detta **soluzione satura** (vedi Paragrafo 12.3).
A secondo della quantità di NaCl aggiunto, si possono ottenere due sistemi diversi: una **soluzione di NaCl**, quando la quantità di solido risulta completamente disciolta, o un **sistema eterogeneo**, quando si è in presenza di corpo di fondo. Nel secondo caso le proprietà chimico–fisiche del componente liquido formato da H_2O in cui è sciolto NaCl sono diverse da quelle del componente NaCl solido depositato sul fondo del recipiente.
Dopo aver brevemente illustrato la differenza tra miscela o miscuglio e soluzione, è necessario spiegare quali grandezze

vengono usate per indicare la quantità di un componente presente in una soluzione rispetto ad un altro, cioè la sua **concentrazione**.

La concentrazione è una **grandezza intensiva**, indipendente cioè dalla massa e dal volume considerato. I modi in cui essa può essere espressa sono numerosi e di ciò si parlerà nel prossimo paragrafo.

12.2 Modi di esprimere la concentrazione

Si intende per **concentrazione** di una soluzione la quantità di un componente rispetto ad un altro. Il componente presente in quantità maggiore viene detto **solvente**, mentre quello presente in quantità minore si chiama **soluto**. Nel linguaggio comune e nei casi trattati in questo libro si considera come solvente l'acqua a meno che non venga specificato diversamente.

Un modo per esprimere la concentrazione è quello per cui la quantità di soluto è indicata come numero di moli sciolte in un volume di soluzione uguale ad 1 litro. Questa unità è definita **molarità** e si indica con la lettera **M**.

Possiamo quindi scrivere:

$$\text{Molarità (M)} = \frac{\text{numero di moli di soluto}}{\text{volume in litri della soluzione}} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

Quindi, se si considera ad esempio una soluzione 0,10 M in HNO_3, si intende che 1 litro di soluzione contiene 0,10 moli o 6,3 g (0,1 mol • 63 g • mol^{-1} = 6,3 g) di HNO_3.

In Figura 12.2 sono riportate tutte le operazioni necessarie per preparare una soluzione di una certa molarità per diluizione.

Un altro modo per esprimere la concentrazione è quello di indicare la quantità di soluto come numero di **equivalenti** sciolti in un volume di soluzione uguale ad un litro. Questa unità è definita **normalità** e si indica con la lettera **N**.

$$\text{Normalità (N)} = \frac{\text{numero di equivalenti di soluto}}{\text{volume in litri della soluzione}} \quad (\text{eq} \bullet \text{l}^{-1})$$

L'equivalente chimico, introdotto nel Capitolo 1, è stato definito come **la quantità in grammi di un qualsiasi elemento o sostanza che si combina direttamente con 1,0 g di idrogeno o con l'equivalente di un altro elemento o sostanza che a sua volta può combinarsi con 1 g di idrogeno.**

Nel Capitolo 6 è stata anche riportata l'equivalenza tra 1,0 g di idrogeno ed 1,0 mole di elettroni ed è stato dedotto che **il peso equivalente (pE) delle sostanze che prendono parte a reazioni redox è quella quantità in grammi che interagisce con una mole di elettroni accettati o ceduti nella reazione.**

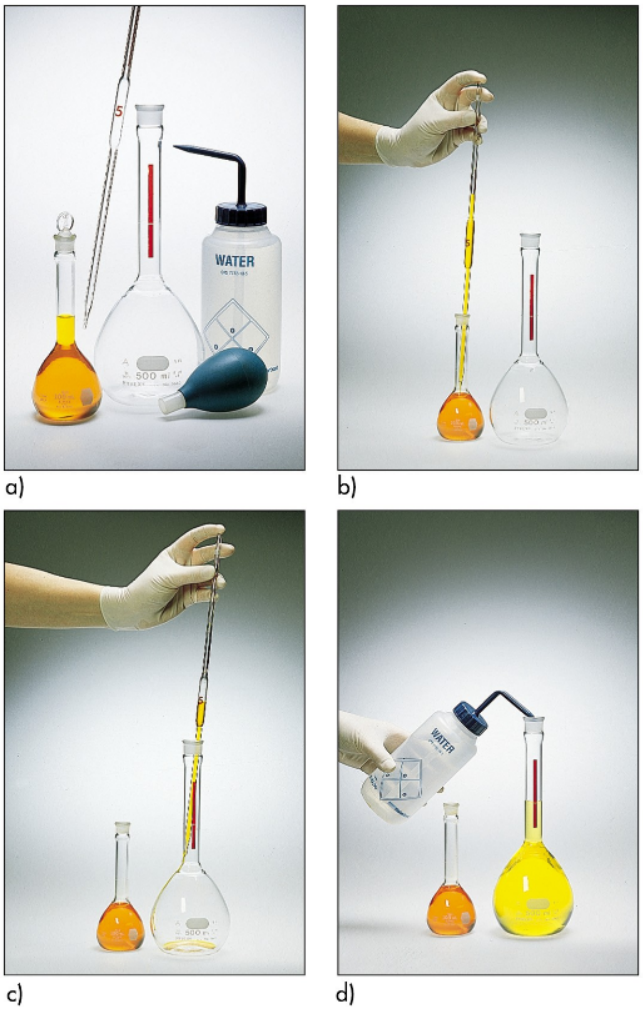


FIGURA 12.2 a) Attrezzatura necessaria per preparare una soluzione per diluizione. b) Con una pipetta tarata si prelevano 5,0 mL di soluzione 0,100 M di $K_2Cr_2O_7$. c) Il campione di 5,0 mL viene trasferito nel matracccio tarato da 500 mL. d) Si aggiunge acqua

Per gli acidi e le basi, di cui parleremo a lungo nel Capitolo 16, la definizione di peso equivalente è basata sulla corrispondenza tra 1 g di idrogeno e la mole di H^+ (indicato generalmente in acqua come H_3O^+), mentre per i sali si considera la formazione di cariche positive o negative presenti nei cationi e negli anioni che da essi si liberano in acqua.

Riassumendo, per queste sostanze valgono quindi le seguenti definizioni:

– il peso equivalente di un acido è quella quantità in grammi che contiene o che è capace di donare una mole di ioni H^+;

– il peso equivalente di una base è quella quantità in grammi che può accettare una mole di H^+. Per ottenere il peso equivalente di un acido o di una base è sufficiente dividere la massa della loro mole per un numero intero **a** uguale al numero di moli dei protoni rispettivamente donati o accettati;

– il peso equivalente di un sale è quella quantità in grammi che contiene una mole di carica positiva o negativa e si ottiene dividendo la massa della mole del sale per un numero intero **b** che rappresenta la carica totale in valore assoluto dei cationi (o degli anioni) che si liberano per dissociazione del sale in acqua;

– per una sostanza ossidante o riducente il peso equivalente è uguale alla massa della mole divisa per un numero intero **c** che rappresenta il numero di elettroni che entrano in giuoco nella corrispondente semireazione di riduzione o di ossidazione a cui la sostanza partecipa.

È utile puntualizzare non solo che il peso equivalente è sempre espresso in grammi, ma anche che ogni sostanza può avere diversi pesi equivalenti, a seconda della reazione acido–base o redox considerata.

Se si fa riferimento alle definizioni di molarità e di normalità, si può ricavare facilmente che:

$$N = M \cdot a; \qquad N = M \cdot b \qquad \text{o} \qquad N = M \cdot c$$

Un'altra unità di misura della concentrazione, chiamata **molalità** ed indicata con **m**, esprime il numero di moli di soluto sciolte in **1 kg di solvente**. Quindi:

$$m = \frac{\text{moli di soluto}}{\text{massa in kg di solvente}}$$

Quindi, ad esempio, una soluzione di HNO_3 0,1 m contiene 0,1 mol di HNO_3 in 1 kg di solvente. Se il solvente è l'acqua, la quantità di HNO_3 è contenuta in 1000 g di H_2O pari a circa 1000 ml.
Un'altra unità, chiamata **frazione molare** ed indicata con X, rappresenta il rapporto tra le moli di un componente e la somma delle moli di tutti i componenti.
Se consideriamo il caso della soluzione a due componenti A e B, le frazioni molari di A e B saranno uguali a:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\,\psi = 0$$

dove n_A sono le moli di A ed n_B sono le moli di B. Si ricava facilmente che:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

In generale, anche per soluzioni formate da più di due componenti, la somma delle frazioni molari è sempre uguale ad 1.
Le concentrazioni che sono state definite sono prettamente **chimiche;** in aggiunta ad esse sono molto usate la **percentuale in peso** e la **percentuale in volume**.
La **percentuale in peso**, indicata spesso come p/p (o w/w dall'inglese *weight*), è definita come il peso di soluto presente in 100 parti in peso di soluzione.
La **percentuale in volume**, indicata generalmente come v/v, è il volume di soluto presente in 100 parti in volume di soluzione.
Bisogna notare che la somma delle percentuali in peso del soluto o dei soluti e del solvente è sempre uguale a 100 perché le masse sono additive. Questo non è sempre vero per le percentuali in

volume, ma negli esempi svolti e negli esercizi proposti in questo libro generalmente i volumi sono considerati additivi.
Dopo avere presentato le varie unità usate per esprimere la concentrazione, si riportano alcuni esempi prima di illustrare i principi generali che stanno alla base della formazione delle soluzioni.

ESEMPIO 12.1

Calcolare il peso equivalente delle seguenti sostanze:

a) H_3AsO_4 *nelle reazioni acido–base in cui cede due protoni ad una base e forma l'anione* $HAsO_4^{2-}$*;*
b) $Al(ClO_4)_3$ *quando reagisce come sale;*
c) $NaIO_3$ *quando* IO_3^- *si riduce a* I^-*;*
d) $NaIO_3$ *quando* IO_3^- *si riduce a* I_2*;*
e) $Al(OH)_3$ *quando si comporta da base e tutti i gruppi* OH^- *reagiscono con un acido.*

Ricordando la definizione di peso equivalente, possiamo scrivere:

a) il peso equivalente di H_3AsO_4, quando questo composto cede $2H^+$, è uguale ad 1/2 della sua mole. Sapendo che il peso molecolare di H_3AsO_4 è 141,9, si può scrivere:

$$\text{pE di } H_3AsO_4 = \frac{141{,}9 \text{ g}}{2} = 70{,}95 \text{ g}$$

b) per calcolare il peso equivalente dei sali, bisogna riferirsi alla carica complessiva dei cationi o anioni. Quindi per $Al(ClO_4)_3$ che si dissocia come segue:

$$O_2 + 4\,e^- + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O$$

il pE è uguale ad 1/3 della sua mole. Sapendo che il peso molecolare di $Al(ClO_4)_3$ è 325,1, si può allora scrivere:

$$\text{pE di } Al(ClO_4)_3 = \frac{325{,}1 \text{ g}}{3} = 108{,}4 \text{ g}$$

c) per questa sostanza che si dissocia in Na^+ e IO_3^- bisogna scrivere la semireazione di riduzione, che è:

$$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow I^- + 3H_2O$$

Osservando questa reazione si comprende che il peso equivalente di $NaIO_3$, quando si riduce a I^-, è uguale ad 1/6 della sua mole. Sapendo che il peso molecolare di $NaIO_3$ è 197,9, si ricava il pE come segue:

$$Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$$

d) anche in questo caso, bisogna scrivere la semireazione di $NaIO_3$ che si riduce a I_2. Si ha quindi:

$$2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ \longrightarrow I_2 + 6H_2O$$

Osservando questa semireazione si comprende che il peso equivalente di $NaIO_3$, quando si riduce a I_2, è uguale ad 1/5 della sua mole (10 elettroni per $2NaIO_3$). Quindi si ha:

$$\text{pE di } NaIO_3 = \frac{197{,}9 \text{ g}}{5} = 39{,}58 \text{ g}$$

e) per l'$Al(OH)_3$, che è una base e può accettare tre ioni H^+ da un acido, il pE è 1/3 della mole. Quindi, ricordando che il suo peso molecolare è 77,99, si ha:

$$\text{pE di } H_3AsO_4 = \frac{141{,}9 \text{ g}}{2} = 70{,}95 \text{ g}$$

ESEMPIO 12.2

Calcolare i grammi di $K_2Cr_2O_7$ necessari a preparare 250,0 ml di soluzione 0,100 N, considerando la seguente semireazione di riduzione:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Il problema si risolve trovando gli equivalenti di $K_2Cr_2O_7$ contenuti in 250,0 ml e moltiplicando questi per il suo peso equivalente.
Dalla semireazione deduciamo che il pE deve essere 1/6 della mole e, essendo il peso molecolare di $K_2Cr_2O_7$ = 294,2, possiamo scrivere:

$$\text{pE di } K_2Cr_2O_7 = \frac{294{,}2\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}}{6\ \text{eq} \bullet \text{mol}^{-1}} = 49{,}03\ \text{g} \bullet \text{eq}^{-1}$$

Gli equivalenti in 250,0 ml si ricavano come segue:

$$(0{,}100\ \text{eq} \bullet \text{l}^{-1})(0{,}250\ \text{l}) = 0{,}025\ \text{eq}$$

(In generale: numero equivalenti = N • Volume in litri) Quindi i grammi di $K_2Cr_2O_7$ in 250,0 ml sono:

$$\text{grammi di } K_2Cr_2O_7 = (0{,}025\ \text{eq})(49{,}03\ \text{g} \bullet \text{eq}^{-1}) = 1{,}2\ \text{g}.$$

ESEMPIO 12.3

Un volume di 260,0 ml di soluzione 0,430 N di $Ba(OH)_2$ è richiesto per neutralizzare 4,93 g di un acido. Calcolare il peso equivalente dell'acido.
Tenendo presente il significato di peso equivalente, questo problema si risolve considerando che gli equivalenti di $Ba(OH)_2$ sono uguali agli equivalenti dell'acido.
Osservate che, usando gli equivalenti, non è richiesta la conoscenza della formula dell'acido. Quindi si può scrivere:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

e passando ai numeri si ha:

$$\text{equivalenti di } Ba(OH)_2 = (0{,}260\ l) \bullet (0{,}430\ eq \bullet l^{-1}) = 0{,}112\ eq$$

e quindi per l'acido:

$$\text{equivalenti di acido} = \frac{4{,}93\ g}{pE(g \bullet eq^{-1})} = 0{,}112\ eq$$

da cui:

$$\Delta E = Q - W$$
$$\Delta E = 40{,}67 - 3{,}101 = 37{,}57\ kJ$$

ESEMPIO 12.4

Una soluzione è formata da 250,0 g di acqua e 0,10 g di NaCl. Calcolare la molalità.

Tenendo presente la definizione di molalità, si tratta di trasformare i grammi di soluto in moli e poi riferirli ad 1 kg di solvente (o, in alternativa, trovare i grammi di soluto per 1 kg di solvente e poi trasformarli in moli). Ricordando che il peso molecolare di NaCl è 58,44, si può scrivere:

$$\text{numero di moli di NaCl} = \frac{0{,}10\ g}{58{,}44\ g \bullet mol^{-1}} = 0{,}0017\ mol$$

Quindi, ricordando che 250,0 g = 0,25 kg, si ha:

$$\text{carica formale (C)} = 4 - (2 + \frac{1}{2} \bullet 6) = 4 - 5 = -1 \qquad \text{Struttura II}$$

ESEMPIO 12.5

Data una soluzione 0,1500 m di NaOH, trovare i grammi di NaOH contenuti in 250,0 g di soluzione.
Si può fare questo ragionamento.
In 1000 g di acqua sono contenute 0,1500 moli di NaOH, pari a:

$$(0{,}1500\ \text{mol})(40{,}00\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}) = 6{,}000\ \text{g}$$

dove 40,00 g • mol^{-1} è il peso di una mole di NaOH.
Quindi il peso della soluzione sarà:

$$1000\ \text{g di } H_2O + 6{,}000\ \text{g di NaOH} = 1006\ \text{g}$$

Si può scrivere la seguente proporzione:

$$1006\ \text{g} : 6{,}000\ \text{g} = 250{,}0\ \text{g} : x$$

dove x è la quantità di NaOH cercata. Risolvendo si ha:

$$x = \frac{(250{,}0\ \text{g})(6{,}000\ \text{g})}{(1006\ \text{g})} = 1{,}49\ \text{g}$$

Quindi 250,0 g di soluzione contengono 1,49 g di NaOH.

ESEMPIO 12.6

Data la soluzione dell'esempio precedente, trovare la quantità in grammi di NaOH in 250,0 ml di soluzione, sapendo che la densità è 1,100 g • ml^{-1}.
Questa volta è richiesta la quantità di NaOH in 250,0 ml anziché in 250,0 g di soluzione. Ricordando che la soluzione pesa 1006,0 g (esempio precedente), essa ha un volume che si può ricavare utilizzando la densità come segue:

$$\text{volume della soluzione (ml)} = \frac{1006\ \text{g}}{1{,}100\ \text{g} \bullet \text{ml}^{-1}} = 914{,}5\ \text{ml}$$

Quindi si può impostare la seguente proporzione:

$$Q = g \bullet \Delta t = 50 \bullet 25 = 1250 \text{ cal}$$

dove 6,00 sono i grammi di NaOH contenuti nella soluzione (calcolati nel precedente esempio) e y la quantità di NaOH in 250,0 ml. Risolvendo si ha:

$$y = \frac{(6{,}00 \text{ g})(250{,}0 \text{ ml})}{(914{,}5 \text{ ml})} = 1{,}64 \text{ g}$$

La quantità di NaOH in 250,0 ml è 1,64 g, cioè una quantità maggiore che in 250,0 g, poiché 250,0 ml corrispondono a (250,0 ml)(1,10 g • ml^{-1}) = 275,0 g di soluzione.

ESEMPIO 12.7

Una soluzione è formata da 55,0 g di NaCl e da 125,0 g di acqua. Calcolare: a) le frazioni molari di NaCl e di H_2O; b) la molalità della soluzione.

Ricordando la definizione di frazione molare, bisogna prima calcolare le moli di NaCl e di H_2O.

a) Quindi si ha:

$$\text{moli di NaCl} = \frac{55{,}0 \text{ g}}{58{,}44 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 0{,}940 \text{ mol}$$

$$\text{moli di } H_2O = \frac{125{,}0 \text{ g}}{18{,}0 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 6{,}94 \text{ mol}$$

dove 58,44 a 18,0 sono rispettivamente i pesi molecolari di NaCl e di H_2O. Quindi le frazioni molari sono:

$$X_{NaCl} = \frac{0{,}940}{0{,}940 + 6{,}94} = 0{,}119$$

$$X_{H_2O} = \frac{6{,}94}{0{,}940 + 6{,}94} = 0{,}881$$

ed evidentemente:

$$X_{NaCl} + X_{H_2O} = 0{,}119 + 0{,}881 = 1{,}00$$

b) Per la molalità, si ha:

$$\text{molalità} = \frac{0{,}940 \text{ mol}}{0{,}125 \text{ kg}} = 7{,}52 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1}$$

ESEMPIO 12.8

Una soluzione contiene 150,0 g di $Mg(OH)_2$ in 600,0 g di acqua. Calcolare la percentuale in peso del solvente e del soluto e la molalità della soluzione.

Dalla definizione di percentuale in peso e tenendo presente che il peso della soluzione è 750,0 g, si ricava:

$$\text{percentuale in peso di } H_2O = \frac{(600{,}0 \text{ g})(100)}{(750{,}0 \text{ g})} = 80\%$$

$$\text{percentuale in peso di } Mg(OH)_2 = \frac{(150{,}0 \text{ g})(100)}{(750{,}0 \text{ g})} = 20\%$$

Per ricavare il valore della molalità, si deve trasformare la massa di $Mg(OH)_2$, espressa in grammi, in moli. Si ha:

$$\text{moli di } Mg(OH)_2 = \frac{150{,}0 \text{ g}}{58{,}31 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 2{,}6 \text{ mol}$$

dove 58,31 è il peso molecolare di $Mg(OH)_2$. La molalità è quindi:

$$\text{molalità (m)} = \frac{2{,}6 \text{ mol}}{0{,}600 \text{ kg}} = 4{,}3 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1}.$$

ESEMPIO 12.9

Una soluzione è formata da 12,5 ml di alcool etilico, C_2H_5OH, disciolti in 85,0 ml di acqua. Calcolare la percentuale in volume dell'alcool etilico e dell'acqua, considerando i volumi additivi.

Il volume della soluzione è 97,5 ml, per cui si ha:

$$\text{percentuale in volume di } C_2H_5OH = \frac{(12{,}5)(100)}{(97{,}5\ \text{ml})} = 13\,\%$$

$$\text{percentuale in volume di } H_2O = \frac{(85{,}0\ \text{ml})(100)}{(97{,}5\ \text{ml})} = 87\,\%$$

ESEMPIO 12.10

Calcolare la molarità, la normalità, la molalità, le frazioni molari, le percentuali in peso di soluto e di solvente in una soluzione di densità uguale a 1,52 g • ml^{-1}, ottenuta sciogliendo 31,16 g di $KMnO_4$ in 500,0 ml di acqua (considerare la densità dell'acqua uguale a 1 g • ml^{-1}). Per il calcolo della normalità, si consideri $KMnO_4$ come un sale completamente dissociato in K^+ e MnO_4^- e come ossidante che si riduce in ambiente alcalino secondo la seguente reazione:

$$MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

Per calcolare la molarità della soluzione, che si ricorda è definita come moli di soluto contenute in 1 l di soluzione, si trasformano i grammi di soluto in moli ed i grammi di soluzione in litri utilizzando la densità.

Quindi:

$$\text{numero di moli di soluto} = \frac{31{,}16\ \text{g}}{158{,}4\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 0{,}19\ \text{mol}$$

dove 158,4 è il peso molecolare di $KMnO_4$. La massa della soluzione è uguale a:

$$500{,}0 \text{ g di } H_2O + 31{,}16 \text{ g di } KMnO_4 = 531{,}2 \text{ g.}$$

Di conseguenza il suo volume è uguale a:

$$(531{,}2 \text{ g})/(1{,}52 \text{ g} \bullet \text{ml}^{-1}) = 349 \text{ ml} = 0{,}349 \text{ l}$$

e la molarità sarà uguale a:

$$M = (0{,}19 \text{ mol})/(0{,}349 \text{ l}) = 0{,}54 \text{ mol} \bullet \text{l}^{-1}$$

Per calcolare la normalità, N, bisogna ricordare che il peso equivalente di $KMnO_4$, considerato come sale che si dissocia in K^+ e MnO_4^-, è uguale alla mole, mentre il peso equivalente, considerando il $KMnO_4$ come ossidante, è uguale ad 1/3 di mole, per cui la normalità è uguale a:

$$N \text{ (come sale)} = 0{,}54 \text{ eq} \bullet \text{l}^{-1}$$

$$N \text{ (come sostanza redox)} = 3 \bullet M = 3\text{eq} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet 0{,}54 \text{ mol} \bullet \text{l}^{-1} = 1{,}6 \text{ eq} \bullet \text{l}$$

Per calcolare le altre grandezze, ricordando la loro definizione, si procede come segue:

$$\text{molalità (m)} = 0{,}19 \text{ mol}/0{,}500 \text{ kg} = 0{,}38 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Frazione molare di } H_2O \ (X_{H_2O}) = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{KMnO_4}} = \frac{500{,}0 \text{ g}/ 18 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}}{(500{,}0 \text{ g}/18 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}) + 0{,}19} =$$

$= 27{,}8/28 = 0{,}99.$

$$\text{Frazione molare di } KMnO_4 \ (X_{KMnO_4}) = 1 - 0{,}99 = 0{,}01$$

$$\text{Percentuale in peso di } H_2O = \frac{500{,}0 \text{ g} \bullet 100}{531{,}16 \text{ g}} = 94{,}1\%$$

$$\text{Percentuale in peso di } KMnO_4 = \frac{31{,}16 \text{ g} \bullet 100}{531{,}16 \text{ g}} = 5{,}9\%.$$

ESEMPIO 12.11

Una soluzione è formata da 76,5 g di $Al(ClO_4)_3$ e da 520,0 g di H_2O (considerare la densità dell'acqua uguale a 1 g • ml^{-1}), e la sua densità è uguale a 1,28 g • ml^{-1}. Calcolare la molarità, la normalità [considerando $Al(ClO_4)_3$ come sale e come sostanza ossidante nella reazione di riduzione di ClO_4 a Cl_2 in ambiente acido], la molalità, le frazioni molari e le percentuali in peso di H_2O e $Al(ClO_4)_3$.

Per calcolare la molarità dobbiamo trasformare i grammi di soluto in moli [$Al(ClO_4)_3$ si chiama secondo la IUPAC clorato(VII) di Al, mentre secondo l'uso comune perclorato di Al] ed i grammi di soluzione in litri, utilizzando la densità. Quindi possiamo scrivere le seguenti equazioni:

$$\text{numero di moli di soluto} = \frac{76{,}5\ \text{g}}{325{,}1\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 0{,}24\ \text{mol}$$

dove 325,1 è il peso molecolare di $Al(ClO_4)_3$.

$$\text{Volume della soluzione} = \frac{\text{massa della soluzione}}{\text{densità della soluzione}} = \frac{(76{,}5 + 520{,}0)\ \text{g}}{1{,}28\ \text{g} \bullet \text{ml}^{-1}} = \frac{596{,}5}{1{,}28}\ \text{ml} = 466\ \text{ml} = 0{,}466\ \text{l}$$

Quindi la molarità è :

$$M = 0{,}24\ \text{mol}/0{,}466\ \text{l} = 0{,}51\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1}$$

Prima di calcolare la normalità, bisogna determinare il pE di $Al(ClO_4)_3$ come sale e come sostanza ossidante. Come sale la sostanza si dissocia come segue:

$$Al(ClO_4)_3 \longrightarrow Al^{3+} + 3\ ClO_4^-$$

da cui si deduce che il pE è uguale ad 1/3 della mole. Come sostanza ossidante bisogna considerare la seguente semireazione di riduzione:

$$2\ ClO_4^- + 14\ e^- + 16\ H^+ \longrightarrow Cl_2 + 8\ H_2O$$

da cui si deduce che 1 mole di CIO_4^- acquista 7 moli di elettroni. Poiché ogni mole di $Al(ClO_4)_3$ contiene 3 moli di CIO_4^- , le moli di elettroni acquistate da 1 mole di $Al(ClO_4)_3$ sono 21 e quindi il pE di $Al(ClO_4)_3$è uguale a 1/21 della sua massa molare. Quindi la normalità sarà data da:

$$N \text{ (come sale)} = 3 \bullet M = 3 \text{ eq} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet 0{,}51 \text{ mol} \bullet \text{l}^{-1} = 1{,}53 \text{ eq} \bullet \text{l}^{-1}$$

$$N \text{ (come sostanza redox)} = 21 \bullet M = 21 \text{ eq} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet 0{,}51 \text{ mol} \bullet \text{l}^{-1} = 10{,}7 \text{ eq} \bullet \text{l}^{-1}$$

Per calcolare le altre grandezze, ricordando la loro definizione, si procede come segue:

$$\text{molalità (m)} = (0{,}24 \text{ mol})/(0{,}520 \text{ kg}) = 0{,}46 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1}$$

Frazione molare di $Al(ClO_4)_3$, $X_{Al(ClO_4)_3} = \dfrac{n_{Al(ClO_4)_3}}{n_{H_2O} + n_{Al(ClO_4)_3}} = \dfrac{0{,}24}{(520 \text{ g}/18 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}) + 0{,}24} = 0{,}01$

Frazione molare di H_2O, $X_{H_2O} = 1 - 0{,}01 = 0{,}99$

Percentuale in peso di $H_2O = \dfrac{520 \text{ g} \bullet 100}{(520 + 76{,}5) \text{ g}} = 87\%$

Percentuale in peso di $Al(ClO_4)_3 = (100 - 87)\% = 13\%$.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

12.3 Principi generali per la formazione delle soluzioni

La formazione delle soluzioni dipende dalla **miscibilità** dei componenti e se essi non sono miscibili o lo sono soltanto parzialmente si possono ottenere dei sistemi eterogenei, alcune proprietà dei quali saranno illustrate nel Capitolo 13.
Una soluzione è costituita da un'unica fase ed il soluto non è distinguibile dal solvente poiché le sue particelle sono **disperse** omogeneamente in esso.
La formazione di questi sistemi è estremamente complicata e non esiste ancora una teoria generale che spieghi tutti i vari casi di interazione tra solvente e soluto poiché essa è molto specifica. Possono essere illustrati solo alcuni principi generali. Se si indica con il simbolo AA il componente che funge da solvente e con BB quello che funge da soluto, la soluzione può essere rappresentata come AB e l'intero processo così descritto:

$$AA + BB \longrightarrow 2AB$$

In analogia con le reazioni, anche al processo di formazione di soluzioni a pressione costante può essere associata una variazione di entalpia che viene chiamata **entalpia di soluzione** ed indicata come ΔH_{sol}. Quest'ultima, nel caso di **soluzioni reali**, può assumere valori positivi o negativi, poiché il processo può essere **endotermico** ($\Delta H_{sol}>0$) o **esotermico** ($\Delta H_{sol}<0$). Nel caso invece di **soluzioni ideali**, per le quali le interazioni soluto–

solvente sono trascurabili rispetto a quelle soluto-soluto e solvente-solvente, $\Delta H_{sol} = 0$.

A questo punto è utile introdurre il concetto di **solubilità**, termine abbastanza generico nel linguaggio comune, ma che assume un significato ben preciso in Chimica. Essa viene definita come **la quantità massima (in moli o grammi) di un soluto che può essere sciolta in una determinata quantità di solvente (generalmente 100 o 1000 g) ad una certa temperatura.**

Una soluzione che contenga disciolta la quantità massima possibile di soluto si definisce **soluzione satura**. Se si aggiunge ad un solvente del soluto in eccesso rispetto al valore di solubilità, quest'ultimo non si scioglie completamente e una parte di esso si deposita come **corpo di fondo**. In questo caso il sistema ottenuto sarà eterogeneo e sarà formato dalla soluzione e dal corpo di fondo. Quando si

ha a che fare con questo tipo di sistemi, si è in presenza di un **equilibrio dinamico**: il numero di particelle di soluto che si trasferiscono dal corpo di fondo alla soluzione in un certo tempo è uguale a quello che passa dalla soluzione al corpo di fondo.

Il processo di formazione di una soluzione reale per il quale $\Delta H_{sol} \neq 0$ può essere schematicamente suddiviso in tre stadi, considerando i vari tipi di interazioni che coinvolgono le particelle di solvente e di soluto:

1) le particelle di solvente devono allontanarsi le une dalle altre per fare "spazio" alle particelle di soluto. Perché ciò avvenga, devono essere superate le forze intermolecolari (le interazioni) che esistono tra le particelle del solvente e quindi questo processo è endotermico ($\Delta H_1 > 0$);

2) analoghe considerazioni possono esser fatte per le particelle di soluto che devono separarsi le une dalle altre in modo da poter interagire successivamnente con le particelle di solvente. Questo processo richiede energia e quindi di tratta di un processo endotermico ($\Delta H_2>0$);

3) a questo punto bisogna considerare le interazioni tra le particelle "separate" di soluto e di solvente. Questo stadio, a differenza dei primi due, è un processo esotermico ($\Delta H_3<0$) e comporta un guadagno di energia.

L'entalpia di soluzione è il risultato della somma delle entalpie messe in gioco nei tre stadi illustrati sopra:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Nella Figura 12.3 viene mostrato schematicamente il processo di formazione di una soluzione.

Il passaggio di un soluto in soluzione può essere endotermico o esotermico, a secondo dei valori di ΔH_1, ΔH_2 e ΔH_3. La temperatura influenza quindi la solubilità, ma un suo aumento non produce sempre un aumento di solubilità. Infatti, applicando il principio dell'equilibrio mobile, si comprende che da un punto di vista termodinamico un aumento di temperatura per i processi endotermici dovrebbe favorire un aumento della solubilità, mentre per quelli esotermici dovrebbe verificarsi l'opposto.

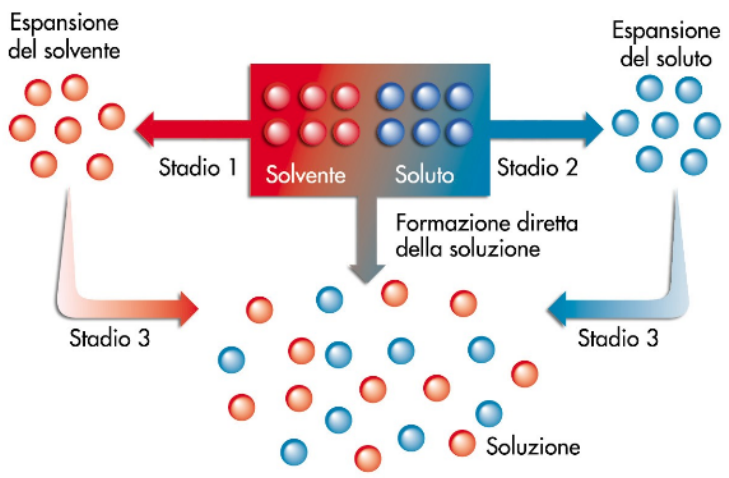


FIGURA 12.3 Rappresentazione del processo di formazione di una soluzione.

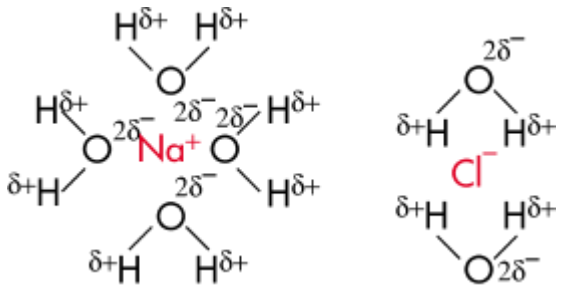


FIGURA. 12.4 Rappresentazione schematica delle interazioni tra Na^+, Cl^- e l'H_2O con

Mantenendo costante la temperatura, la solubilità non cambia e questa caratteristica appartiene a tutti gli **equilibri chimici** come si vedrà in seguito (Capitoli 15 e 16).

Illustriamo ora alcuni esempi di formazione di soluzioni: si supponga di sciogliere a temperatura ambiente il solido ionico NaCl nel solvente polare H_2O.

Nel reticolo cristallino di NaCl esistono ioni Na^+ ed ioni Cl^-. Le molecole di acqua, orientandosi con la parte positiva verso gli ioni negativi e con quella negativa verso gli ioni positivi, inducono la distruzione del reticolo cristallino e la migrazione degli ioni nella

soluzione dove essi sono mantenuti ad una certa distanza sempre per effetto della presenza del solvente: questa interazione comporta un valore positivo di ΔH (ΔH_1). Le molecole di H_2O, inoltre, interagiscono tra di loro mediante legami ad idrogeno e sono mantenute lontane dalla presenza degli ioni: anche in questo caso il ΔH (ΔH_2) risulterà positivo. Infine, avremo una variazione di entalpia negativa (ΔH_3) dovuta alle interazioni ione–dipolo tra il soluto e le molecole di solvente polare con formazione dei cosiddetti **acquoioni** (vedi Figura 12.4), specie in cui gli ioni sono legati ad un certo numero di molecole d'acqua dette di **solvatazione**.

La somma di ΔH_1, ΔH_2 e ΔH_3 determina il ΔH_{sol}.

Bisogna notare che una caratteristica fisica importante da cui dipende l'entità della separazione tra gli ioni nella soluzione è la **costante dielettrica** del solvente, che per l'acqua ha un valore elevato.

Ricordando l'espressione della legge di Coulomb $F = (q \cdot q'/r^2) \cdot 1/\varepsilon$, dove F rappresenta la forza che si esercita tra due cariche di segno opposto (q e q') che si trovano ad una distanza r, ed ε la costante dielettrica del mezzo, si può notare che, nel caso di specie ioniche sciolte in soluzione, tanto più alto è il valore della costante dielettrica del mezzo (il solvente), tanto più debole sarà la forza che si esercita tra gli ioni e quindi tanto migliore sarà la loro separazione.

Nel processo di formazione di una soluzione, che può essere assimilato ad una reazione chimica, la forza guida è la variazione di energia libera, ΔG, che risulta sempre minore di zero. Oltre alla variazione dell'entalpia, deve essere quindi considerata la variazione dell'entropia che in genere è favorevole ($\Delta S>0$) poiché

il grado di disordine aumenta quando si passa da una situazione in cui i componenti sono separati ad una in cui essi sono mescolati. Si deve però osservare che in alcuni casi particolari si può avere una diminuzione di entropia dovuta ad una forte orientazione delle molecole di solvente da parte degli ioni.
Nel caso di soluzioni ideali per le quali $\Delta H_{sol} = 0$, la forza guida del fenomeno di formazione di una soluzione è ovviamente soltanto la variazione di entropia che risulta sempre maggiore di zero.
Infatti si può dimostrare che la variazione di energia libera quando n_a moli di A ed n_b moli di B si mescolano (ΔG_{sol}) a temperatura costante risulta uguale a:

$$\Delta G_{sol} = n_a \Delta G_A + n_b \Delta G_B = RT(n_a \ln X_a + n_b \ln X_b)$$

dove X_a e X_b rappresentano rispettivamente le frazioni molari del componente A e del componente B e ΔG_A e ΔG_B rappresentano le variazioni di energia libera molare dei componenti nel passaggio dallo stato puro alla soluzione. Se la soluzione è ideale, l'equazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si riduce a:

$$Q_{rev} - Q_{irrev} > 0$$

Poiché la formazione di una soluzione è un processo spontaneo, si ha $\Delta G_{sol} < 0$ e $\Delta S_{sol} > 0$.
Nel caso di soluzioni reali, invece, bisogna considerare anche l'influenza del fattore entalpico e nel caso in cui esso abbia un valore positivo molto elevato, la formazione della soluzione potrebbe essere impedita da un punto di vista termodinamico.

Si consideri ora la formazione di una ipotetica soluzione di un soluto non polare, come ad esempio il benzene, C_6H_6, in un solvente polare, come ad esempio l'acqua.
La separazione delle molecole del benzene è un processo endotermico ($\Delta H_1>0$), anche se l'energia consumata è notevolmente inferiore a quella necessaria alla formazione di ioni perché le interazioni tra le molecole di benzene sono molto deboli.
Anche la separazione delle molecole di H_2O prevede $\Delta H_2>0$, poiché è necessario fornire energia per rompere i legami ad idrogeno come è stato già detto precedentemente per il caso della formazione di una soluzione acquosa di NaCl.
L'interazione, infine, tra le molecole di benzene e l'acqua è un processo scarsamente esotermico, perché il benzene è apolare.
In conclusione, l'energia liberata è minore di quella consumata nei primi due processi endotermici e, pertanto, la formazione della soluzione non avviene.
Da quanto visto sopra, si comprendono qualitativamente alcune delle ragioni che sono alla base della regola empirica **"il simile scioglie il simile"**.
Un ultimo aspetto da considerare riguarda la dipendenza della solubilità dalla pressione. Questa dipendenza è quasi sempre trascurabile per i soluti liquidi e solidi. Per i soluti gassosi, invece, essa è formalizzata nella **legge di Henry**: **"la solubilità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione parziale che esso esercita sulla soluzione"** (Cap. 16, Paragrafo 9).
Questa legge è valida per quei gas che non reagiscono con il solvente. Per esempio, per l'HCl, che reagisce con l'acqua dissociandosi, la legge di Henry non è valida.

Nel paragrafo seguente si parlerà delle modifiche che alcune proprietà del solvente subiscono a causa della presenza del soluto, indipendentemente dalla natura chimica di quest'ultimo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

12.4 La tensione di vapore nelle soluzioni. La legge di Raoult. Le proprietà colligative: abbassamento crioscopico ed innalzamento ebullioscopico

Si supponga di avere due recipienti posti ad una certa temperatura sotto una campana di vetro che li separa dall'ambiente esterno. Uno di essi contiene un liquido puro e l'altro una soluzione che utilizza lo stesso liquido come solvente.

Si potrà osservare che gradualmente il volume del liquido puro diminuisce e quello della soluzione aumenta.

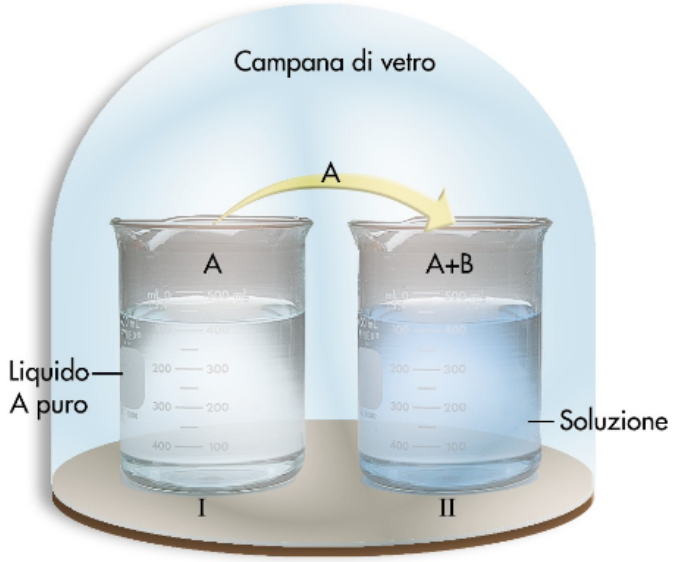


FIGURA 12.5 Rappresentazione del fenomeno di passaggio di liquido puro alla soluzione (dal recipiente I al recipiente II).

Questo fenomeno, mostrato nella Figura 12.5, è dovuto al trasferimento di una certa quantità di particelle di liquido nel recipiente contenente la soluzione poiché la tensione di vapore del liquido puro è maggiore della tensione di vapore del liquido presente nella soluzione.

La presenza di soluto è responsabile dell'abbassamento della tensione di vapore del solvente. In generale, se si considera una soluzione ideale ($\Delta H_{sol} = 0$) formata da un solvente A e da un soluto B si ha la seguente espressione detta **legge di Raoult**[1]:

$$3\ Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$$

in cui p rappresenta la pressione di vapore della soluzione, p^o_A e p^o_B rispettivamente la tensione di vapore del solvente e del soluto puri, e X_A e X_B le loro frazioni molari.

È importante notare che i valori di p e p° devono essere considerati alla stessa temperatura. In particolare il valore $p°_B$, nel caso di soluti non volatili come la maggior parte dei solidi, è trascurabile rispetto a $p°_A$. In quest'ultimo caso la legge di Raoult prende la forma seguente:

$$p = p^\circ_A \bullet X_A \qquad (12.2)$$

Poiché $X_A + X_B = 1$, si può scrivere l'espressione precedente come segue:

$$p = p^\circ_A(1 - X_B) = p^\circ_A - p^\circ_A \bullet X_B \qquad (12.3)$$

quindi:

$$\Delta S_{\text{totale rev}} = \Delta S_{\text{gas rev}} + \Delta S_{\text{termostato rev}} = R \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$p = p°_A \bullet X_A + p°_b \bullet X_B + \ldots p°_i \bullet X_i$$

[1] Per miscele multicomponenti, la legge di Raoult può essere espressa come:

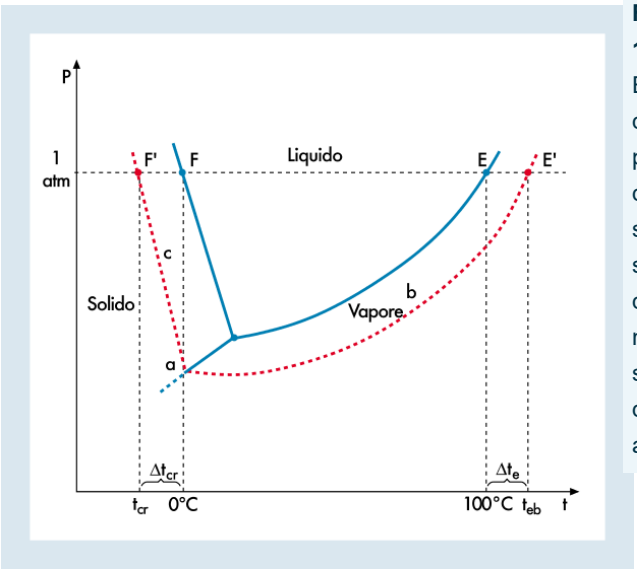


FIGURA 12.6 Effetto della presenza di un soluto sul diagramma di stato dell'acqua.

dove ΔP è l'abbassamento di tensione di vapore, cioè la differenza tra la tensione di vapore del liquido puro e quella della soluzione, e $\Delta P/p^{\circ}_{A}$ prende il nome di **abbassamento relativo della tensione di vapore della soluzione**.

Le espressioni riportate sopra sono tutte equivalenti ed indicano che la tensione di vapore ed il suo abbassamento relativo dipendono da X_A o X_B, cioè solo dal numero di particelle, indipendentemente dalla loro natura. Questo tipo di **proprietà** vengono chiamate **colligative**.

Il fatto che la tensione di vapore di un liquido puro si modifichi per effetto dell'aggiunta di un soluto, cioè la tensione di vapore della soluzione sia più bassa di quella del solvente, ha come conseguenza la modifica del diagramma di stato del liquido puro. Nel caso di una soluzione acquosa questo fatto è illustrato nella Figura 12.6 in cui le linee continue rappresentano il diagramma di stato dell'acqua pura, mentre quelle tratteggiate quello di una generica soluzione acquosa.

Osservando la figura possono essere fatte alcune considerazioni:

– il campo di stabilità dello stato liquido, cioè il campo delle coordinate P–T risulta allargato per effetto dell'aggiunta di un soluto, indipendentemente dalla natura chimica di quest'ultimo, mentre il campo di stabilità dello stato solido e di quello vapore si restringono;

– come conseguenza di ciò, il punto di fusione (o di congelamento) si abbassa ed il punto di ebollizione si innalza. Mantenendo, ad esempio, costante la pressione ad 1 atm e variando la temperatura, cioè tracciando una retta parallela all'asse delle x, la curva c rappresentante l'equilibrio solido ⇄ liquido sarà intercettata nel punto F'. Quest'ultimo corrisponde ad una temperatura inferiore a 0°C, che è la temperatura di fusione (o di congelamento) dell'acqua pura ad 1 atm. Se si suppone idealmente di

continuare a riscaldare la soluzione mantenendo costante la pressione, cioè se si continua a prolungare la retta, si intercetterà la curva b rappresentante l'equilibrio liquido ⇄ vapore nel punto E'. Quest'ultimo corrisponde ad una temperatura superiore a 100°C, che è la temperatura di ebollizione dell'acqua pura ad 1 atm.

Si può trovare una relazione quantitativa tra questi Δt rappresentanti le differenze (in valore assoluto) delle temperature di fusione (o di congelamento) e di ebollizione rispetto al liquido puro e l'abbassamento relativo della sua tensione di vapore. Si può porre:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \qquad (7.5)$$

dove il simbolo ∝ significa "proporzionale" e, poiché si è visto che l'abbassamento relativo della tensione di vapore è uguale alla frazione molare del soluto, X_B, si può porre:

$$\Delta t \propto X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad (12.6)$$

Per le soluzioni molto diluite n_B è trascurabile rispetto a n_A e, se consideriamo 1000 g di solvente, possiamo scrivere:

$$\Delta t \propto \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\dfrac{1000\ (g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})}} \qquad (12.7)$$

dove con mM si indica la mole del solvente. La grandezza n_B/1000 g rappresenta la molalità, m, della soluzione. Quindi:

$$\Delta t \propto m \bullet mM \qquad (12.8)$$

Nella relazione 12.8 il segno di proporzionalità può essere sostituito da quello di uguaglianza come segue:

$$\Delta t = Km \qquad (12.9)$$

dove K è una costante che dipende dal tipo di solvente.
Per indicare variazioni di temperatura nel caso dell'abbassamento della temperatura di fusione (o di congelamento), la 12.9 è scritta:

$$500{,}0 \text{ g di } H_2O + 31{,}16 \text{ g di } KMnO_4 = 531{,}2 \text{ g.}$$

dove Δt_{cr} è detto **abbassamento crioscopico** e K_{cr} **costante crioscopica**, caratteristica per ogni solvente, che rappresenta l'abbassamento crioscopico di una soluzione 1 m.
Nel caso dell'innalzamento della temperatura di ebollizione, la 12.9 può essere invece scritta:

$$\Delta G_{sol} = n_a \Delta G_A + n_b \Delta G_B = RT(n_a \ln X_a + n_b \ln X_b)$$

dove Δt_{eb} è detto **innalzamento ebullioscopico** e K_{eb} è la **costante ebullioscopica**, caratteristica per ogni solvente, che rappresenta l'innalzamento ebullioscopico di una soluzione 1 m.

TABELLA 12.1 Elenco di alcuni solventi con i loro punti di congelamento (o fusione), di ebollizione e le relative costanti crioscopiche, K_{cr}, ed ebullioscopiche, K_{eb}, (P = 1 atm)

Solventi	Punto di fusione (o di solidificazione) (°C)	K_{cr} (°C • mol^{-1} • kg)	Punto di ebollizione (°C)	K_{eb} (°C • mol^{-1} • kg)
Acqua	0	1,86	100	0,52
Benzene	5,5	5,12	80,1	2,53
Canfora	179	39,9	208,0	5,90
Ac. acetico	17	3,90	118,2	2,93
Cloroformio	——	——	61,2	3,60
Naftalina	80,2	6,80	——	——
Cicloesano	6,5	20,20	81,0	2,80

Le dimensioni delle costanti sono °C • mol^{-1} • kg. In Tabella 12.1 sono mostrati i valori delle costanti K_{cr} e K_{eb} per alcuni solventi di cui si riportano i punti di congelamento (o fusione) e di ebollizione.

Le variazioni di temperatura che esprimono l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico, insieme all'abbassamento della tensione di vapore cui esse sono legate, sono delle particolari proprietà delle soluzioni diluite di soluti non volatili e vengono chiamate **proprietà colligative**. Una loro caratteristica è il dipendere esclusivamente dal numero di particelle presenti in soluzione e non dalla loro natura.

Negli Esempi 12.12 e 12.13 sono riportate alcune applicazioni numeriche riguardanti l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico. Le relazioni che riguardano queste proprietà possono essere usate per vari scopi tra i quali la determinazione dei pesi molecolari incogniti di molte sostanze.

ESEMPIO 12.12

Calcolare il peso molecolare di una sostanza A poco volatile che forma una soluzione con il benzene sapendo che quando 18,5 g di A sono sciolti in 825,8 g di benzene, la soluzione congela ad una temperatura di 1,8°C più bassa di quella del benzene puro la cui K_{cr} = 5,12°C • mol^{-1} • kg.

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} \bullet m = (5{,}12\ °C \bullet mol^{-1} \bullet kg)\ (m) = 1{,}8\ °C$$

$$m = 1{,}8/5{,}12 = 0{,}35\ mol \bullet kg^{-1}$$

Sapendo che la soluzione contiene 18,5 g di A in 825,8 g di benzene, si può scrivere:

$$m = 0{,}35 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1} = \frac{18{,}5 \text{ g}/0{,}8258 \text{ kg}}{\text{mM (g} \bullet \text{mol}^{-1})}$$

da cui:

$$\text{mM} = \frac{18{,}5 \text{ g}/0{,}8258 \text{ kg}}{0{,}35 \text{ mol/kg}} = 64 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}$$

ESEMPIO 12.13

Una soluzione è formata da 19 g di un composto, avente formula minima C_4H_2N, disciolti in 500,0 g di acqua. La temperatura di congelamento di questa soluzione è uguale a −0,550°C. Calcolare la formula molecolare $C_{4n}H_{2n}N_n$ del composto, sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg.

Questo problema si risolve calcolando il peso molecolare relativo alla formula molecolare, e poi confrontando questo con quello della formula minima, C_4H_2N, che risulta essere 64. Per fare questo bisogna calcolare la molalità della soluzione e da essa determinare il peso molecolare. Quindi, tenendo presente che Δt_{cr} = 0,550°C, si ha:

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} \bullet m = 0{,}550°\text{C} = (1{,}86 \text{ °C} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{kg}) \bullet m$$

da cui:

$$\text{molalità (m)} = \frac{0{,}550°\text{C}}{1{,}86 \text{ °C} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{kg}} = 0{,}296 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1}$$

Ed ancora:

$$0{,}296 \text{ mol} \bullet \text{kg}^{-1} = \frac{(19{,}0 \text{ g})}{(\text{mM})(0{,}500 \text{ kg})}$$

dove mM è la mole del composto. Da cui:

$$mM = \frac{(19{,}0\ g)}{(0{,}296\ mol \bullet kg^{-1})(0{,}500\ kg)} = 128\ g \bullet mol^{-1}$$

Poiché il peso molecolare relativo al composto molecolare $C_{4n}H_{2n}N_n$ è 128 ed il peso molecolare della formula minima C_4H_2N è 64, il valore di n si trova come segue:

$$n = \frac{128}{64} = 2$$

e quindi la formula molecolare è $C_8H_4N_2$.

12.4.1 La distillazione frazionata

Nel caso in cui un soluto abbia volatilità non trascurabile rispetto a quella del solvente e sia miscibile con esso in tutti i rapporti, la legge di Raoult ci indica che la tensione di vapore della soluzione, p, rappresenta anche la pressione totale dei due componenti allo stato gassoso, uguale alla somma delle loro pressioni parziali.
La (12.1) può, cioè, essere scritta:

$$Cu_{(s)} + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

dove $p_A = X_A \bullet p^o_A$ rappresenta la pressione parziale del componente A e $p_B = X_B \bullet p^o_B$ rappresenta la pressione parziale del componente B.
Ricordando la legge di Dalton o delle pressioni parziali, si può ricavare la composizione della fase gassosa mediante le seguenti relazioni:

$$X_A^v = \frac{p_A}{p} \qquad (12.13)$$

e

$$X_B^v = \frac{p_B}{p} \qquad (12.14)$$

dove X_A^v e X_B^v rappresentano le frazioni molari dei due componenti A e B nel vapore in equilibrio con la soluzione (vedi Esempi 12.14 e 12.15).

ESEMPIO 12.14

Una soluzione è stata preparata mescolando 250,0 g di tetracloruro di carbonio, CCl_4, e 250,0 g di cloroformio, $CHCl_3$. Sapendo che a 25°C la tensione di vapore del CCl_4 puro è 160 torr e quella del $CHCl_3$ puro è 220 torr, calcolare la tensione di vapore della soluzione a 25°C. Calcolare inoltre le frazioni molari del CCl_4 e del $CHCl_3$ in fase vapore.

Per risolvere l'esercizio si deve applicare la legge di Raoult nella forma seguente:

$$p = p^\circ_{CHCl_3} \cdot X_{CHCl_3} + p^\circ_{CCl_4} \cdot X_{CCl_4}$$

Calcoliamo le moli di ciascun componente per poter ricavare le frazioni molari:

$$n_{CHCl_3} = \frac{250{,}0\ g}{119{,}4\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}09\ mol$$

$$n_{CCl_4} = \frac{250{,}0\ g}{153{,}8\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}63\ mol$$

dove 119,4 e 153,8 sono i pesi molecolari, rispettivamente, di $CHCl_3$ e CCl_4. Quindi:

$$X_{CHCl_3} = \frac{2{,}09}{2{,}09 + 1{,}63} = 0{,}56$$

$$X_{CCl_4} = \frac{1{,}63}{2{,}09 + 1{,}63} = 0{,}44$$

Passando ai numeri si ha:

$$p = (0{,}56)(220 \text{ torr}) + (0{,}44)(160 \text{ torr}) = 123{,}2 \text{ torr} + 70{,}4 \text{ torr} = 193{,}6 \text{ torr}$$

Se si considera come solvente il cloroformio, $CHCl_3$, che ha la frazione molare maggiore, il risultato conferma che la tensione di vapore della soluzione (193,6 torr) è minore della tensione di vapore del solvente puro (220 torr).
Per calcolare le frazioni molari dei due componenti in fase vapore $\left(X_A^v, X_B^v\right)$, basta ricordare che i due prodotti $p^\circ_A X_A$ (123,2 torr) e $p^\circ_B X_B$ (70,4 torr) rappresentano rispettivamente le pressioni parziali di $CHCl_3$ e CCl_4, e che la tensione di vapore della soluzione (193,6 torr) rappresenta la pressione totale. Applicando la legge di Dalton delle pressioni parziali, si ha:

$$X_A^v = \frac{123{,}2 \text{ torr}}{193{,}6 \text{ torr}} = 0{,}64 \qquad \text{e} \qquad X_B^v = \frac{70{,}4 \text{ torr}}{193{,}6 \text{ torr}} = 0{,}36$$

Le frazioni molari della fase gassosa sono diverse da quelle della fase liquida: in particolare la frazione molare di $CHCl_3$ gassoso (che è il componente più volatile) è maggiore della sua frazione molare in fase liquida (0,64 in fase gassosa e 0,56 in fase liquida). Questo risultato indica come la fase gassosa si arricchisca del componente più volatile.

ESEMPIO 12.15

Una soluzione è formata mescolando 50,0 g di paraffina, $C_{20}H_{42}$, che è un idrocarburo non volatile, con 150,0 g di benzene, C_6H_6. Calcolare la tensione di vapore della soluzione e l'abbassamento della tensione di vapore del benzene, a 40°C, sapendo che a questa temperatura la tensione di vapore del benzene puro è 210 torr.

Essendo il soluto non volatile, il problema si risolve usando la legge di Raoult nella forma seguente:

$$p = p^\circ_A \bullet X_A = p^\circ_{benz} \bullet X_{benz}$$

dove p è la tensione di vapore della soluzione e p°_A e X_A rispettivamente la tensione di vapore e la frazione molare del solvente (benzene). Dopo avere calcolato il peso molecolare del benzene (78,1) e quello della paraffina (282), conoscendo le loro formule brute, si può scrivere:

$$\text{moli di benzene: } n_{benz} = \frac{150{,}0 \text{ g}}{78{,}1 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 1{,}92 \text{ mol}$$

$$\text{moli di paraffina: } n_{par} = \frac{50{,}0 \text{ g}}{282 \text{ g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 0{,}177 \text{ mol}$$

$$X_{benz} = \frac{1{,}92 \text{ mol}}{(1{,}92 + 0{,}177) \text{ mol}} = 0{,}915$$

e quindi si ha:

$$p = (210 \text{ torr})(0{,}915) = 192 \text{ torr.}$$

Per trovare l'abbassamento della tensione di vapore, basta sottrarre dalla tensione di vapore del solvente puro quella della soluzione:

$$\Delta p = (210 \text{ torr} - 192 \text{ torr}) = 18 \text{ torr.}$$

Si deduce da quanto detto sopra che la composizione dello stato liquido (composizione X_A e X_B) è diversa da quella dello stato di vapore in equilibrio v v con esso (composizione X_A^v e X_B^v). Questa caratteristica può essere sfruttata per separare i componenti di una soluzione mediante la **distillazione** frazionata.

Per comprendere meglio questo fatto e quindi le basi della distillazione frazionata è utile fare alcuni esempi.
Si supponga di avere una soluzione formata da due componenti, A e B, entrambi volatili. Il componente A abbia tensione di vapore, allo stato puro, p°_A = 500,0 torr e frazione molare X_A = 0,70, mentre per il componente B, p°_B = 250,0 torr e la frazione molare, X_B = 0,30.
La tensione di vapore risultante della soluzione, p_1, può essere calcolata attraverso la legge di Raoult:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_A + p_B = p^\circ_A X_A + p^\circ_B X_B = \\ &= (500{,}0 \text{ torr})\,(0{,}70) + (250{,}0 \text{ torr})\,(0{,}30) = \\ &= 350{,}0 \text{ torr} + 75{,}0 \text{ torr} = 425{,}0 \text{ torr} \end{aligned}$$

Calcoliamo ora la composizione della fase vapore, utilizzando la legge di Dalton o delle pressioni parziali per la quale si ha:

$$X^v_A = \frac{350{,}0 \text{ torr}}{425{,}0 \text{ torr}} = 0{,}82; \qquad X^v_B = \frac{75{,}0 \text{ torr}}{425{,}0 \text{ torr}} = 0{,}18$$

dove X^v_A e X^v_B sono le frazioni molari di A e B nella fase vapore.
Il risultato mostra che le composizioni della fase liquida e della fase vapore sono diverse. In particolare la **fase vapore si arricchisce del componente più volatile**, cioè A, la cui frazione molare passa da 0,70 nella fase liquida a 0,82 nella fase vapore. Per quanto riguarda il componente B si può notare un comportamento opposto.
Se ora si separa e si condensa la fase vapore, si otterrà una soluzione la cui composizione in frazione molare è 0,82 per A e 0,18 per B.

La tensione di vapore di questa soluzione, p_2, si calcola applicando ancora la legge di Raoult, e quindi si ha:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_A + p_B = p^\circ_A X_A + p^\circ_B X_B = \\ &= (500{,}0 \text{ torr})\,(0{,}70) + (250{,}0 \text{ torr})\,(0{,}30) = \\ &= 350{,}0 \text{ torr} + 75{,}0 \text{ torr} = 425{,}0 \text{ torr} \end{aligned}$$

La composizione della fase vapore sarà uguale a:

$$X^v_A = \frac{410{,}0 \text{ torr}}{455{,}0 \text{ torr}} = 0{,}90 \quad \text{e} \quad X^v_B = \frac{45{,}0 \text{ torr}}{455{,}0 \text{ torr}} = 0{,}10.$$

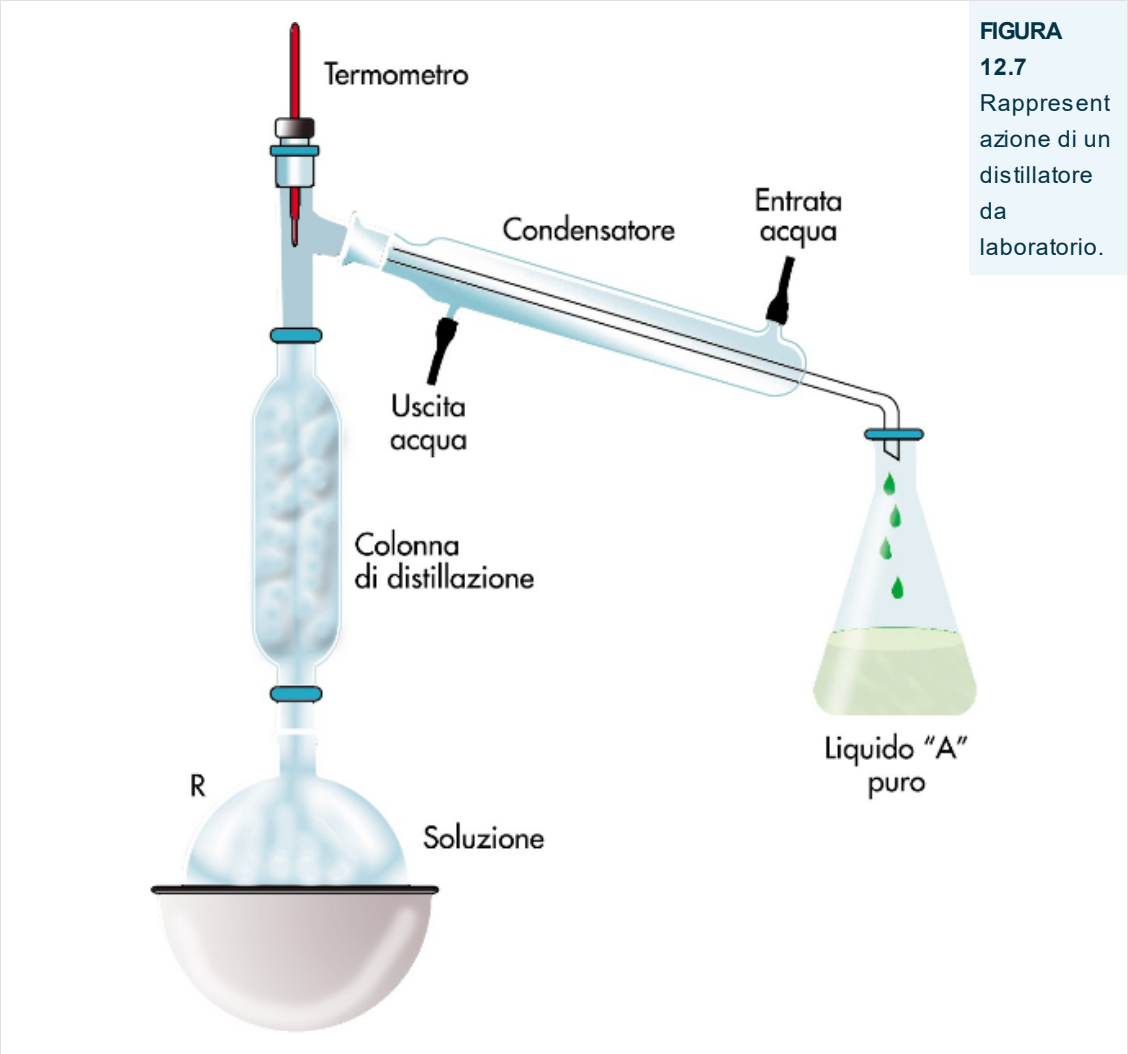


FIGURA 12.7 Rappresentazione di un distillatore da laboratorio.

Come si vede, la fase vapore si arricchisce sempre di più del componente più volatile, nel nostro caso il componente A. Ripetendo varie volte questa operazione, si raggiunge una situazione in cui la fase vapore è composta solo da A puro e la fase liquida residua da B puro.

La **distillazione** viene spesso utilizzata sia in laboratorio sia nell'industria. In Figura 12.7 è mostrato schematicamente un apparecchio di distillazione da laboratorio.

La soluzione iniziale è contenuta nel recipiente R, che alla fine conterrà come **residuo** solo il componente meno volatile (nel caso descritto sopra esso è B), mentre nel recipiente raccoglitore, RC, si otterrà il componente puro più volatile, A, che si chiama **distillato**.

La soluzione deve essere riscaldata fino al punto di ebollizione in modo da fare passare i componenti in fase vapore. Tale fase vapore risulta arricchita del componente più volatile e viene sottoposta all'interno della colonna di distillazione a vari cicli evaporazione–condensazione che permettono alla fine di ottenere nel recipiente RC il componente A puro e nel recipiente R il componente B puro.

Non è sempre possibile separare le soluzioni nei componenti puri mediante distillazione. Esistono delle soluzioni, chiamate **soluzioni o miscele azeotropiche** o semplicemente **azeotropi**, che sono caratterizzate dal fatto che le composizioni della fase liquida e di quella vapore sono uguali. Queste soluzioni non sono ideali ($\Delta H_{sol} \neq 0$) e quindi non seguono la legge di Raoult.

Nel prossimo capitolo i concetti di soluzione ideale e non ideale verranno ripresi e spiegati in maggiore dettaglio (Paragrafo 13.3).

Bisogna notare che le soluzioni reali possono essere considerate ideali quando sono molto diluite.

Esercizi e Quesiti

12.1 Calcolare quanti ml di soluzione 0,250 M di NaOH sono necessari per avere 0,020 moli di NaOH.

12.2 Calcolare quanti grammi di $AgNO_3$ sono necessari per preparare 500,0 ml di soluzione 0,30 M di $AgNO_3$.

12.3 Calcolare la molarità delle seguenti soluzioni, preparate come segue:

a) 0,25 moli di NaCl in 400 ml di soluzione;

b) 1,45 moli di $C_6H_{12}O_6$ in 0,345 l di soluzione;

c) 195,0 g di H_2SO_4 in 875,0 ml di soluzione;

d) 80,0 g di KOH in 0,200 l di soluzione.

12.4 Calcolare i grammi di KNO_3 che sono necessari a preparare 250,0 ml di soluzione $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ M di KNO_3.

12.5 Calcolare i grammi di H_3PO_4 che sono necessari a preparare 500,0 ml di una soluzione 0,2 M.

12.6 Il composto $FeSO_4$ reagisce con $KMnO_4$ in soluzione di H_2SO_4 formando $Fe_2(SO_4)_3$ e $MnSO_4$ (in soluzione acquosa tutti questi composti si trovano dissociati in forma ionica). Calcolare quanti grammi di $FeSO_4$ reagiscono con 3,7 g di $KMnO_4$.

12.7 Una soluzione di KNO_3 è 0,10 m. Calcolare i grammi di soluto in 600,0 g di acqua e la molarità della soluzione, sapendo che la densità della soluzione è uguale a $1{,}08\ g \cdot ml^{-1}$.

12.8 Una soluzione è formata da benzene (C_6H_6) e da toluene ($C_6H_5CH_3$). La frazione molare del benzene è 0,200. Calcolare: a) il rapporto tra i grammi di benzene e di toluene; b) le percentuali di benzene e di toluene; c) la molalità.

12.9 Una soluzione contiene il 40% in peso di C_2H_5OH, etanolo, ed il 60% in peso di acqua. Questa soluzione ha densità di 0,94 g • ml^{-1} . Calcolare la molarità, la normalità, la molalità e le frazioni molari.

12.10 Una soluzione è formata aggiungendo a 58,82 g di $K_2Cr_2O_7$ 500,0 ml di acqua. La soluzione risultante ha densità 1,45 g • ml^{-1}. Calcolare la molarità, la normalità (considerando il $K_2Cr_2O_7$ completamente dissociato come: $K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\ K^+ + Cr_2O_7^{2-}$ e come sostanza ossidante, secondo a seguente reazione: $Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$), la molalità, le frazioni molari e le percentuali in peso di $K_2Cr_2O_7$ ed H_2O.

12.11 Una soluzione è stata preparata mescolando 25,0 g di eptano, C_7H_{16}, e 35,0 g di ottano, C_8H_{18}. Sapendo che a 100 °C l'eptano ha tensione di vapore di 810 torr e l'ottano di 355 torr, calcolare la tensione di vapore della soluzione a 100 °C.

12.12 Un liquido puro A ha tensione di vapore di 190 torr, mentre quella di un altro liquido puro B è 60 torr: entrambi i valori sono stati misurati alla stessa temperatura. A questa temperatura, la tensione di vapore della soluzione è 125 torr. Calcolare la frazione molare di A nella fase vapore.

12.13 La tensione di vapore dell'acqua pura è 45 torr a 40°C. A questa temperatura calcolare la tensione di vapore della soluzione formata da 50,0 g di glicerina, $C_3H_8O_3$, soluto non volatile, e da 100,0 g di H_2O. Calcolare anche l'abbassamento della tensione di vapore.

12.14 Calcolare la quantità in grammi di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) da aggiungere a 100,0 g di acqua per ottenere una soluzione che congela a –0,750°C. Determinare inoltre la temperatura di

ebollizione della stessa soluzione, essendo noti per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg e K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg.

12.15 Calcolare il punto di ebollizione di una soluzione acquosa che congela a −2,47°C, sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg e K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg.

12.16 Una soluzione formata da 250,0 g di acqua e da 16,9 g di un composto A ha una temperatura di congelamento di −0,774°C. La sostanza A è composta dai seguenti elementi nelle percentuali in peso indicate: C 57,1%, H 4,8% e O 38,1%. Determinare la formula molecolare del composto A, sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg.

12.17 Una soluzione è formata da un soluto non volatile A disciolto in benzene, C_6H_6. Questa soluzione congela a 2,63 °C. Calcolare la tensione di vapore, a 25 °C, di questa soluzione, sapendo che la tensione di vapore del benzene è 93,4 torr a questa temperatura, che la sua temperatura di congelamento è 5,50 °C e che il suo K_{cr} = 5,12 °C • mol^{-1} • kg.

12.18 Una soluzione acquosa, contenente un dato soluto, congela a −0,204 °C. Se il raffreddamento è prolungato, una parte dell'acqua si separa come ghiaccio. Calcolare la temperatura di congelamento quando si è separato il 70% in peso dell'acqua inizialmente presente, sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg.

12.19 Calcolare la quantità di acqua che bisogna aggiungere ad 1 l di soluzione di HCl che ha una densità di 1,18 g • ml^{-1} e contiene il 37% in peso di HCl, per ottenere una soluzione finale al 20% in peso di HCl.

12.20 Calcolare il volume di una soluzione di acido nitrico la cui densità è 1,52 g • ml^{-1} ed il cui contenuto in peso è uguale al 68%, sapendo che essa contiene 500 g di acido.

12.21 Una soluzione di un componente poco volatile in acqua bolle a 105 °C. Determinare la sua concentrazione sapendo che per l'acqua K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg.

12.22 Quando si sciolgono 4,16 g di un acido sconosciuto in etere dietilico a 10 °C si osserva una diminuzione della tensione di vapore dell'etere di 8,5 torr. Sapendo che la tensione di vapore dell'etere puro a questa temperatura è 291,8 torr, determinare il peso molecolare dell'acido sconosciuto.

12.23 La tensione di vapore del tetracloruro di carbonio vale 0,293 atm, quella del dicloroetano 0,209 atm alla stessa temperatura. Vengono miscelati 20 g di CCl_4 e 20 g di $C_2H_4Cl_2$. Calcolare la tensione di vapore della soluzione ottenuta e la composizione del vapore in equilibrio.

12.24 Una soluzione costituita da una specie A, con tensione di vapore pari a 100 mmHg, ed una specie B, con tensione di vapore pari a 200 mmHg, risulta avere una tensione di vapore di 250 mmHg. Siamo in presenza di una soluzione ideale?

12.25 Calcolare i grammi di $Ca(OH)_2$ che reagiscono con 150 ml di una soluzione 0,15 N di H_2SO_4 secondo la reazione:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

12.26 Calcolare quanta acqua si deve aggiungere a 200 ml di una soluzione 0,8 M di KOH affinché la concentrazione finale sia pari a 0,06 M.

12.27 Calcolare il volume di H_2SO_4 al 94% in peso e densità 1,82 g • ml^{-1} necessario a preparare 3 litri di soluzione 0,25 M.

12.28 Calcolare il punto di congelamento e di ebollizione della soluzione ottenuta aggiungendo 32 g di Na_2SO_4 a 100 g di H_2O sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg e K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13 Sistemi a due o più componenti (Parte II)

Introduzione

Nel Capitolo 12 sono stati illustrati alcuni concetti gen
riguardanti le soluzioni e il modo di esprimere le
concentrazioni. Sono state inoltre presentate le soluzioni ide
due o più componenti e le leggi che regolano alcune loro prop
chimico-fisiche.
In questo capitolo verrà introdotta la pressione osmotica c
quarta proprietà colligativa e la trattazione di tutte le prop
colligative verrà estesa agli elettroliti forti e deboli.
Saranno introdotte infine le miscele azeotropiche e le mis
eutettiche e i diagrammi di stato che descrivono il
comportamento.

13.1 L'osmosi: principi generali

Nel precedente capitolo si è parlato di alcune proprietà delle s
chiamate **colligative**, che dipendono soltanto dal numero di par
soluto e non dalle caratteristiche chimiche di quest'ultimo. In
capitolo sarà introdotto un fenomeno, l'**osmosi**, da cui
un'importante proprietà colligativa, **la pressione osmotica**

evidenzia quando una soluzione è posta in contatto con un solve
(o con un'altra soluzione) attraverso una particolare **membra**
semipermeabile.
In Figura 13.1 l'acqua pura ed una soluzione acquosa sono separa
diaframma A assolutamente impermeabile sia all'acqua che alla so
I due liquidi, quindi, non sono in contatto, ma si può notare che,
certo tempo, il livello dell'acqua si è abbassato mentre quel
soluzione si è innalzato.
Questo fenomeno è dovuto al fatto che una soluzione di un solu
volatile possiede sempre una tensione di vapore più bassa di qu
corrispondente solvente puro. Dopo un certo tempo, quindi, il
della soluzione aumenterà e quello dell'acqua pura diminuirà
alcune molecole di vapore d'acqua saranno passate dal ramo I al ra
Si immagini ora di condurre un altro esperimento utilizzando l
apparecchio leggermente modificato, eliminando cioè la parte s
del tubo ad U e sostituendo il diaframma A con una me
semipermeabile M che permette il passaggio solo delle molecole
(vedi Figure 13.2 a e b). Anche in questo caso si potrà osserv
dell'acqua è passata dal ramo I, che contiene acqua pura, al ramo I
trova la soluzione. Il passaggio dell'acqua, però, non è avvenuto n
una sua evaporazione e successiva condensazione, come nel ca
Figura 13.1, ma attraverso la membrana semipermeabile.
Un fenomeno analogo si può osservare quando nei due rami sono
due soluzioni dello stesso solvente a concentrazioni diverse, C1 e C

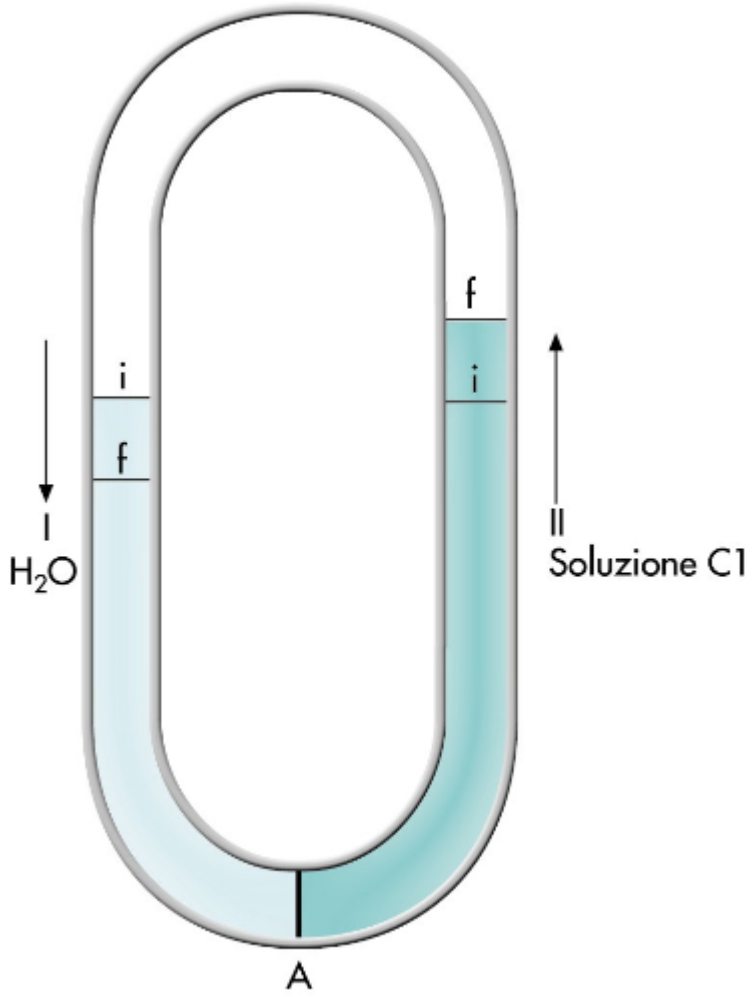


FIGURA
Schem
due liqu
uno de
è acqua
pura, m
l'altro è
soluzio
acquos
concen
ne C1.
sono a
contatto
attraver
rami de
recipien
separa
diafram
non
permea
A. Si os
che il li
della
soluzio
che si t
nel ram
innalza
mentre
quello
dell'acc
che si t
nel ram

Si osserverà anche in questo caso che il livello della solu
concentrazione maggiore, C2, si innalzerà, ed il livello della solu
concentrazione minore, C1, si abbasserà. Il risultato finale è la di
della soluzione a concentrazione C2 con acqua proveniente dalla s
a concentrazione C1.

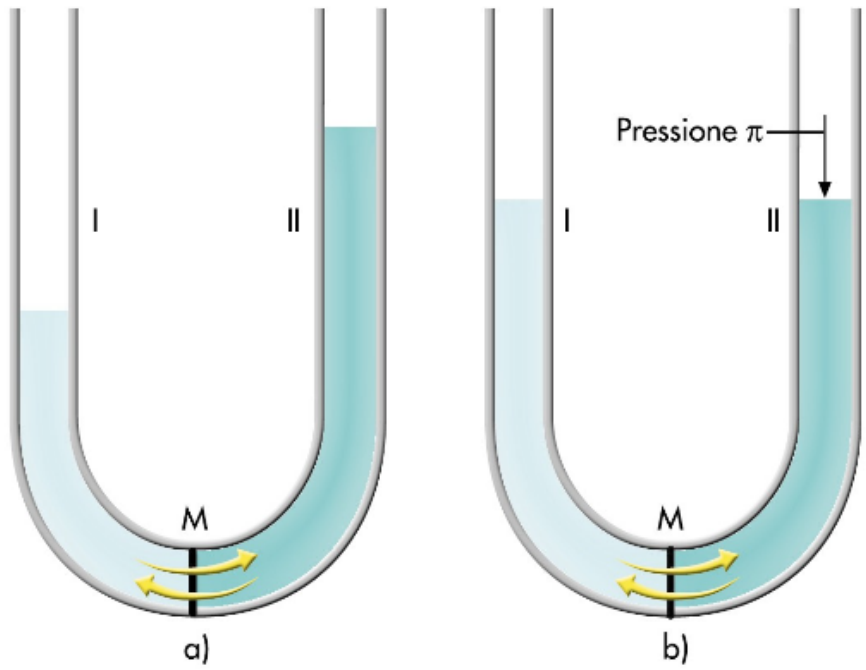


FIGURA 13.2 a) Schem cui vien rappres o lo ste esperir descritt Figura ma con tubo di aperto due estrem con la membr semipe bile M c sostitui diafram imperm

Il fenomeno di passaggio di acqua attraverso una me semipermeabile si chiama **osmosi**, mentre la pressione necess impedire questo flusso si chiama **pressione osmotica** e viene con la lettera greca π (Figura 13.2 b).

Bisogna notare che il fenomeno dell'osmosi è un fenomeno di **eq dinamico**, raggiunto il quale, il numero di molecole d'ac attraversano la membrana semipermeabile nei due sensi risult nello stesso intervallo di tempo.

Per soluzioni sufficientemente diluite si osserva sperimentalmen pressione osmotica può essere ricavata mediante una esp formalmente identica all'equazione di stato dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

dove π è la pressione osmotica, V il volume della soluzione, n il nu moli di soluto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta

anche scrivere l'espressione precedente nel modo seguente:

$$\pi = MRT$$

dove M = n/V, rappresenta la molarità.[1]

L'entità del fenomeno dell'osmosi (la misura della pressione osmotica che ne è la manifestazione visibile permette una sua quantificazione) dipende esclusivamente dal numero delle particelle (moli) di soluto presenti in soluzione. Quindi anche la pressione osmotica è una **proprietà colligativa** ed è utile notare che, utilizzando opportunamente le relazioni viste, è possibile determinare i pesi molecolari incogniti di molti soluti. Negli Esempi 13.1 e 13.2 sono riportate alcune applicazioni numeriche di quanto detto.

[1] Per comprer intuitivan perché la pression osmotica soluzion ottiene utilizzan un'espre identica all'equaz stato dei ideali, è notare cl comport di un sol un solve formalm simile a un gas c diffonde contenit chiuso. I all'equilib un solut distribuit uniforme in tutto il di soluzi sua disposiz in una sc ideale in sono dis

ESEMPIO 13.1

Una soluzione è preparata mescolando 20,0 g di urea, $CO(NH_2)_2$, in 750,0 g di acqua. La soluzione risultante ha densità 1,08 g • ml^{-1}. Calcolare la pressione osmotica di questa soluzione, a 30°C, e la sua temperatura di congelamento, sapendo che per l'acqua K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg.

Questo problema si risolve applicando la relazione per la pressione osmotica (π = MRT) e quella per l'abbassamento crioscopico ($\Delta t_{cr} = K_{cr}m$). Bisogna quindi calcolare la molarità e la molalità. Essendo 60 il peso molecolare dell'urea, si ha:

$$\text{moli di urea} = \frac{20{,}0\ \text{g}}{60{,}0\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 0{,}333\ \text{mol}$$

Il volume della soluzione si ottiene dividendo la massa della soluzione (20,0 g di urea + 750,0 g di acqua) per la densità:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(c\frac{dH_C}{dT} + d\frac{dH_D}{dT}\right) - \left(a\frac{dH_A}{dT} + b\frac{dH_B}{dT}\right)$$

E quindi:

$$M = \frac{0{,}333\ \text{mol}}{0{,}713\ \text{l}} = 0{,}463\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1}$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

Per cui:

$$\pi = MRT = (0{,}463\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1})(0{,}082\ \text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{K}^{-1} \bullet \text{mol}^{-1})($$

e

$$\Delta t_{cr} = K_{cr}m = (1{,}86\ °\text{C} \bullet \text{mol}^{-1} \bullet \text{kg})\ (0{,}444\ \text{mol} \bullet \text{kg}^{-1}) = 0,$$

Poiché:

$$\Delta t_{cr} = t°_{\text{solvente}} - t_{\text{soluzione}}$$

si ha che:

$$6\ C(\text{grafite}) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Bisogna notare che per la determinazione di pesi molecolari incogniti è preferibile eseguire delle misure di pressione osmotica piuttosto che di temperature di congelamento (o di ebollizione). Infatti le misure di pressione osmotica forniscono valori più facilmente determinabili. Nel nostro caso π = 11,5 atm, mentre la temperatura di congelamento della soluzione è –0,826°C.

ESEMPIO 13.2

soluti, og
comport
se fosse
presente
infine (iii)
una pres
osmotica
dipende
temperat
dalla
concentr
del solut
analogar
fatto che
gas esis
pression
alla temp
ed alla lo
concentr
Bisogna
tener pre
che l'ana
solo form
perché, n
nel caso
la pressi
dovuta a
tra le par
le pareti
recipient
contiene
caso del
soluzion
pression
osmotica
generata
variazior
energia l
del solve
causa de
presenza
soluto.

Una soluzione è formata da 10,0 g di una proteina disciolti in tanta acqua da ottenere un volume di 50,0 ml. Questa soluzione esercita una pressione osmotica, a 30°C, di 2,50 atm. Calcolare il peso molecolare della proteina.

Questo problema si risolve calcolando la concentrazione molare della soluzione contenente la proteina mediante la relazione $\pi = MRT$. Una volta determinata la molarità, conoscendo la quantità di proteina sciolta in soluzione, è possibile calcolare il suo peso molecolare. Quindi si ha:

$$\pi = MRT \qquad \text{da cui } M = \frac{\pi}{RT}$$

E passando ai numeri:

$$\text{Molarità (M)} = \frac{\text{numero di moli di soluto}}{\text{volume in litri della soluzione}} \ (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

Per ricavare il peso molecolare conoscendo la molarità, basta scrivere:

$$M = \frac{0{,}333 \text{ mol}}{0{,}713 \text{ l}} = 0{,}463 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

dove mM rappresenta la massa molare della proteina. Quindi:

$$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad \text{semireazione di ossidazione}$$
$$O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \text{semireazione di riduzione.}$$

Si ottiene che il peso molecolare della proteina è 2000 uma.

Nonostante si sia parlato di membrane semipermeabili, in nat
esistono membrane perfettamente semipermeabili. Infatti, nel
vegetale ed animale le membrane cellulari sono semipermeabili a
ma spesso anche a piccole molecole e ioni, mentre sono imperme

grosse molecole. Membrane perfettamente semipermeabili, possono essere preparate artificialmente (ad esempio, l'ac cellulosa).
Soluzioni che hanno uguale pressione osmotica si chiamano **isoto**
Questo concetto è importante da un punto di vista applicativo; ad e quando si infondono nel sangue umano soluzioni saline idroelettrolitiche), è necessario che esse abbiano all'incirca l pressione osmotica dei liquidi contenuti all'interno di cellule, esempio i **globuli rossi**. Infatti questi ultimi sono circondati dal che ha la stessa pressione osmotica del liquido presente al loro int invece i globuli rossi fossero esposti ad una soluzione **ipertonic** pressione osmotica è più alta, si restringerebbero; se fossero es una soluzione **ipotonica**, la cui pressione osmotica è più b rigonfierebbero. In entrambi i casi potrebbero verificarsi gravi da cellule o addirittura si potrebbe arrivare alla loro distruzione (citoli
Il processo dell'osmosi può essere invertito se si applica una p maggiore della pressione osmotica nel ramo di un tubo ad U presente una soluzione separata da acqua pura mediante una me semipermeabile. Quando il sistema è costituito invece da due sol concentrazione diversa, si deve esercitare la pressione dal lato trova la soluzione più concentrata.

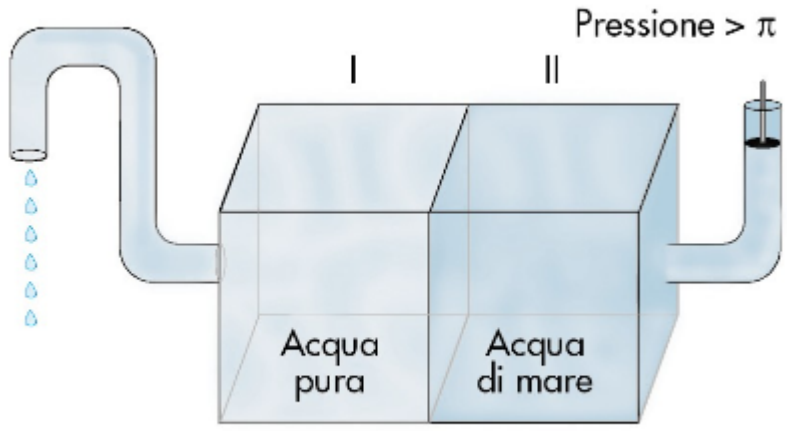


FIGURA 13.3 R sentazi del fenome dell'osı inversa due co vi è acq pura e di mare L'acqua passa ramo II ramo I, applica una

In entrambi i casi si avrà il fenomeno dell'**osmosi inversa**, c un'applicazione pratica nella desalinizzazione dell'acqua di mare. I 13.3 si può osservare uno schema che rappresenta quant Applicando, infatti, una pressione maggiore di quella osmotica, l'acqua a passare dal compartimento in cui è presente acqua all'altro in cui è presente acqua pura. Si può facilmente com l'importanza del fenomeno dell'osmosi sia nel mondo vegetale ed sia nelle applicazioni industriali. Nell'Inserto 13.1 sono informazioni più dettagliate sulle membrane e sulla loro utilizzazio Poiché tutte le proprietà colligative non dipendono dalla natura del soluto ma soltanto dal numero di particelle presenti in sol soluti elettroliti che subiscono dissociazione in ioni si compo maniera diversa da quelli non elettroliti. Ad esempio una soluzion glucosio si comporterà diversamente da una soluzione 1 M di Mg secondo caso, infatti, per ogni mole di sostanza si otterranno tre ioni provenienti dalla dissociazione del sale.

L'influenza che la dissociazione elettrolitica ha sulle proprietà co
sarà trattata nel prossimo paragrafo.

ESEMPIO 13.3

Bisogna preparare una soluzione acquosa di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) isotonica con le ce sangue che, a 36°C, hanno una pressione osmotica di 5,6 atm. Calcolare i grammi di che bisogna aggiungere a 500,0 g di acqua per ottenere questa soluzione la cui densit g • ml^{-1}.

Questo problema si risolve calcolando la molarità della soluzione dalla seguente relazio

$$\pi = MRT$$

Da questa è poi possibile calcolare i grammi. Quindi:

$$\pi = MRT = M(0{,}082\ \text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{K}^{-1} \bullet \text{mol}^{-1})(309\ \text{K}) = 5{,}6\ \text{atm}$$

da cui:

$$M = \frac{5{,}6\ \text{atm}}{(0{,}082\ \text{l} \bullet \text{atm} \bullet \text{K}^{-1} \bullet \text{mol}^{-1})(309\ \text{K})} = 0{,}22\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1}$$

La soluzione isotonica con le cellule del sangue deve essere 0,22 M, cioè deve conten moli di glucosio in un litro di soluzione che pesa 1030 g (1000 ml • 1,03 g • ml^{-1}). massa, sapendo che il peso molecolare del glucosio è 180, è composta da (0,22 moli) mol^{-1}) = 39,6 g di glucosio e da (1030 g − 39,6 g) = 990,4 g di acqua. Per cu impostare la seguente proporzione:

$$990{,}4\ \text{g} : 39{,}6\ \text{g} = 500{,}0\ \text{g} : x$$

dove x sono i grammi di glucosio da aggiungere a 500,0 g di acqua. Risolvendo si ha:

$$x = \frac{(39{,}6\ \text{g})(500{,}0\ \text{g})}{(990{,}4\ \text{g})} = 20\ \text{g}$$

INSERTO 13.1

Fenomeno dell'osmosi: membrane sintetiche e loro applicazioni

Il fenomeno dell'osmosi è la base di partenza di una serie di processi fondati sul tras materia attraverso una membrana semipermeabile che oggi fanno parte dell industriale. L'impiego del fenomeno opposto all'osmosi, denominato osmosi inve permesso di realizzare numerosi impianti a membrana che riguardano la dissalazio acque. I processi a membrana sono dei metodi di separazione a livello molecolare ch come scopo principale la concentrazione, la purificazione ed il frazionamento di (liquide o gassose) che devono essere separate in due o più prodotti desiderati. Essi ric costi di esercizio determinati essenzialmente dal costo dell'energia elettrica necess produrre la forza motrice del processo. Solo una piccola frazione del costo totale di im attribuibile alle membrane stesse.

Una membrana può essere definita come una barriera selettiva che è posta tra (liquide o gassose) e che è attraversata da un componente o da una classe di com Essa può essere spessa o sottile, la sua struttura può essere omogenea o eterogenea, o sintetica, neutra o carica, il trasporto può essere attivo o passivo. La ***forza spinge*** *essere una differenza di pressione (ΔP), di concentrazione (ΔC), di temperatura (Δ potenziale elettrico (ΔE), (Figura 13.4).*

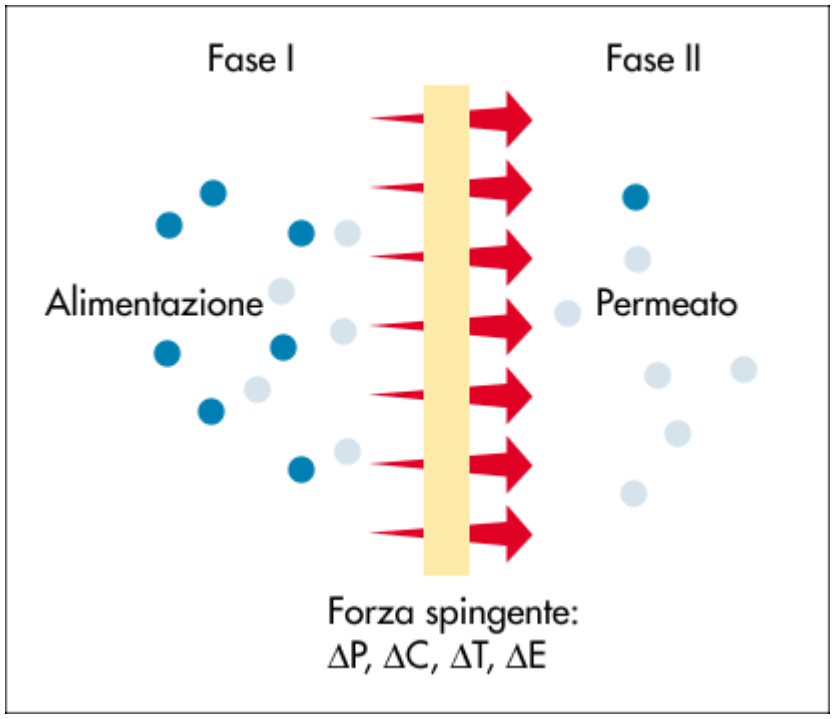


FIGURA 13.4 Rappres ntazione schemat a di un sistema due fasi separato da una membra a (ΔP = differenz di pression ΔC = differenz

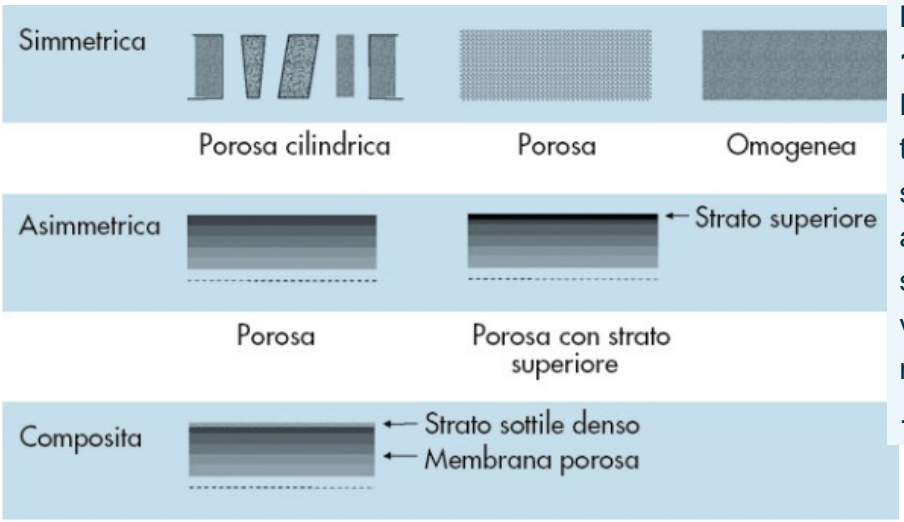
di

Le membrane sintetiche sono quelle maggiormente utilizzate. Tradizionalmente i m impiegati per la preparazione di membrane si possono dividere in materiali di cellulosica e sintetici, cioè polimeri (vedi Paragrafo 20.5) il cui monomero non natura. Grazie all'espansione dell'uso in campo industriale delle membrane, oggi disposizione un numero considerevole di polimeri che hanno delle caratteristiche adat preparazione di membrane di vario tipo. Alcuni polimeri impiegati sono: polietilen polivinilidene fluoruro (PVDF), polipropilene (PP), policarbonato (PC), teflon, ac cellulosa (CA), polisolfone (PS), polivinil alcool (PVA), poliammide (PA), poliacri (PAN), polifenilene solfuro (PPS). L'intervallo di proprietà estremamente a diversificato, il fatto che possono essere ulteriormente modificati e funzionaliz migliorarne la selettività, la permeabilità, la processabilità, le proprietà anti-sporc ecc. e l'incessante evoluzione di nuovi polimeri e miscele polimeriche con migliori pre (ad esempio polimeri altamente conduttori, polimeri liquido – cristallini) rendono i n polimerici i più interessanti per la tecnologia a membrana. Le caratteristiche della me finale sono influenzate dai diversi fattori strutturali dei polimeri costituenti che deter le loro proprietà chimico-fisiche e meccaniche.

*Le membrane, oltre che di **natura organica** (polimeriche o liquide) possono esser di **natura inorganica** (materiali ceramici, ossido di alluminio, grafite, ecc.). Esse essere **simmetriche** o **asimmetriche** (Figura 13.5); lo spessore delle prime (**poros porose**) varia da 10 a 200 µm, la resistenza al trasferimento di massa è determina spessore totale della membrana; una diminuzione di quest'ultimo comporta un aum flusso dell'effluente che le attraversa. Le membrane asimmetriche, molto u applicazioni industriali, consistono in uno strato denso in superficie (**skin**) con uno di 0,1-0,5 µm supportato da uno strato poroso che va da 50 a 150 µm. Esse pre un'alta **selettività**, tipica delle membrane dense, ed un'alta **permeabilità**, tipi membrane sottili. Esistono infine **membrane composite** costituite da una serie polimerici. In genere lo strato di supporto è una membrana porosa su cui si fa depo strato denso sottile.*

*Ogni processo è caratterizzato dall'utilizzo di un determinato tipo di membr membrana ha la capacità di trasportare un componente più rapidamente degli altri delle differenze tra le sue proprietà fisiche e/o chimiche e quelle delle altre specie attraversano, grazie ad una forza spingente agente sui singoli componenti dell'aliment Il processo è schematizzato in Figura 13.6; la membrana viene assemblata in un mo può essere a geometria piana o cilindrica. In esso l'alimentazione viene separata correnti denominate **permeato** e **retentato**.*

Nella Tabella 13.1 sono riportati i più diffusi processi a membrana.



FIGUR 13.5 Rappr tazione schem a della sezion vari tip memb .

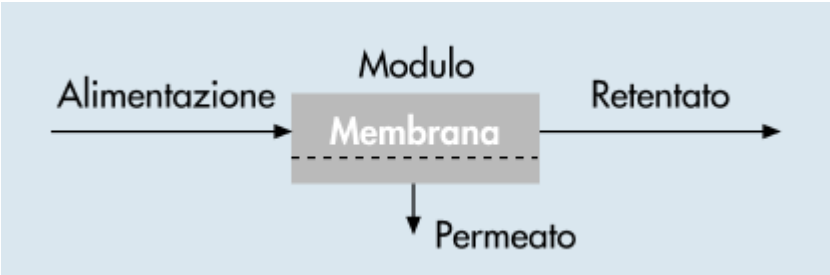


FIGURA 13.6 Rappres ntazione schemat a di un processo

TABELLA 13.1 Processi a membrana e loro applicazioni

Processo	Tipo di Membrana	Forza spingente	Applicazioni
Microfiltrazione	Macroporosa simmetrica ed asimm.	Pressione idrostatica	Chiarificazione, filtrazione
Ultrafiltrazione	Macroporosa ed asimmetrica	Pressione idrostatica	Separazione di soluzioni molecolari
Nanofiltrazione	Asimmetrica	Pressione Idrostatica	Separazione di composti c e di sali
Osmosi inversa	Asimmetrica, composita con spessore omogeneo	Pressione idrostatica	Separazione di microsoluti
Permeazione di gas	Asimmetrica o composita, polimero omogeneo o poroso	Pressione idrostatica, gradiente di concentrazione	Separazione di miscele di g
Dialisi	Macroporosa simmetrica	Gradiente di concentrazione	Separazioni di microsolut da soluzioni macromole
Pervaporazione	Asimmetrica, composita non-porosa	Gradiente di concentrazione, pressione di vapore	Separazione di miscele d volatili
Permeazione di vapore	Composita non porosa	Gradiente di concentrazione	Separazione di vapori vo gas e vapori
Membrane liquide supportate	Macroporosa	Gradiente di concentrazione	Separazione di ioni da acc
Distillazione a membrana	Macroporosa	Temperatura	Separazione di acqua d non volatili
Elettrodialisi	Scambio ionico, omogeneo o polimero composito	Potenziale elettrico	Separazione di ioni da c soluti non ionici

Quando il diametro delle particelle da trattenere è maggiore di 100 nm è possibile us membrana a struttura piuttosto aperta. La resistenza idrodinamica di tali membran da ***microfiltrazione****, è bassa, e piccole forze spingenti (basse pressioni idrostatich bar) sono sufficienti per ottenere alti flussi di permeato. Per separare macromolecole peso molecolare che va da 10^4 a 10^6 Da)[2] da una soluzione acquosa, la struttu membrana deve essere più densa della precedente. In questo caso il processo* ***ultrafiltrazione****. La resistenza idrodinamica e la pressione applicata (fino a 5 bar) r più alte rispetto alla microfiltrazione. È possibile separare inoltre componenti a ba molecolare, approssimativamente della stessa dimensione e forma, attraverso me dense asimmetriche con resistenze idrodinamiche molto alte: tale processo è detto* ***inversa****. Tra questi due ultimi processi si colloca la* ***nanofiltrazione****.*

*Altri processi a membrana coinvolgono la separazione di specie ioniche in cui spingente è una differenza di potenziale elettrico (****elettrodialisi****), la separazione di m liquidi volatili (****pervaporazione****), la separazione di acqua da soluti non (****distillazione a membrana****) in cui la forza spingente è rappresentata da una diffe temperatura, ecc.*

Nella microfiltrazione e nell'ultrafiltrazione il meccanismo primario di separazione in un processo di setacciamento idrodinamico.

Nell'osmosi inversa, nella pervaporazione e nella separazione di gas interveng

processo termodinamico di solubilizzazione ed uno cinetico di diffusione nanofiltrazione la dimensione dei pori è così piccola che al setacciamento idrodinc sovrappone il meccanismo proprio di trasporto dell'osmosi inversa. A tali mecca vanno ad aggiungere altri effetti come quelli elettrostatici o quelli dovuti all'attrito mo che influiscono sul trasporto.

*La **selettività** di una membrana si può esprimere con due parametri: **reiezion fattore di separazione** (α). Per miscele acquose diluite, è conveniente espri selettività in termini di reiezione R nei confronti del soluto:*

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

dove c_f è la concentrazione del soluto nell'alimentazione o nel retentato e c concentrazione del soluto nel permeato. R varia tra 100% (completa ritenzione del s parte della membrana; in tal caso si ha una membrana ideale) e 0% (in cui il sol solvente passano liberamente).

Il fattore di separazione è utilizzato quando si trattano miscele di gas o di sostanze org per una miscela costituita dai componenti A e B esso viene espresso come:

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}}$$

dove y_A e y_B sono le concentrazioni di A e B nel permeato mentre x_A e x_B concentrazioni nell'alimentazione. La selettività e il flusso di permeato dipendono dal spingente ma il fattore determinante è la natura della membrana stessa che determin di applicazione e l'intervallo di separazione delle specie o delle particelle.

Le applicazioni delle membrane vanno dalle semplici separazioni di varie specie c all'utilizzazione di reattori catalitici a membrana o allo svolgimento di processi elettro (es. produzione cloro-soda, celle a combustibile).

I trattamenti di potabilizzazione riguardanti acque industriali, di fiumi, di laghi o consistono, in genere, nella rimozione di nitrati e nitriti, di composti organici, di bc molecole inquinanti come atrazine e diuron, del COT (carbonio organico tot triclorometano, di sostanze umiche, di ioni come ad esempio magnesio, calcio, mar ferro, fluoruro, fosfato, solfuro, ecc., di metalli pesanti, del radio, dei STD (Solic Disciolti). I trattamenti di prodotti alimentari come, ad esempio, nell'industria c consistono nella demineralizzazione del siero (e del latte), nel trattamento del si

formaggi salati (diafiltrazione), nel recupero di proteine dal siero del formaggi parziale chiarificazione di succhi di frutta.
Nell'industria farmaceutica i trattamenti consistono nella separazione di com anfolitici quali amminoacidi, peptidi, proteine, nella riduzione della concentrazione monovalenti quali Na^+, Cl^- e K^+ e nella ritenzione di ioni multivalenti come ad es. nella separazione di particolari principi attivi o enzimi.
Nell'industria galvanica i trattamenti consistono nella concentrazione e nel recu metalli preziosi e nel riciclo delle acque di lavaggio. Nell'industria tessile i p trattamenti sono il recupero dei coloranti, il recupero ed il riciclo di sali, il riciclo del di lavaggio.
Spesso i processi a membrana sono utilizzati in sistemi ibridi cioè accoppiati c trattamenti in modo da migliorarne l'efficienza globale. Per esempio, nei trattame acque le membrane sono accoppiate con processi di adsorbimento su carbone att l'ozonizzazione, con i classici trattamenti di sedimentazione e chiariflocculazio trattamenti biologici, con la fotocatalisi, ecc.

[2] *Il dalto unità di r delle ma atomiche a 1,66 × g.*

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13.2 Le proprietà colligative e la natura fisica del soluto: elettroliti e non elettroliti

Le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle d presenti in soluzione, ma gli esempi finora illustrati hanno ri soltanto soluti **non elettroliti**. Una soluzione 1 m di sa $C_{12}H_{22}O_{11}$, contiene ad esempio esattamente 1 mole di mol saccarosio per ogni kg di acqua.

È stato detto varie volte che esistono delle sostanze dette **elettr** cui si hanno legami ionici o covalenti parzialmente polari, che in dissociano formando **ioni**. Esistono due tipi di elettroliti: gli **el forti** e quelli **deboli**. I primi in soluzione esistono solo sotto form poiché la loro dissociazione è completa, mentre i secondi produc ma anche una frazione delle molecole da cui originano rimane in s indissociata. NaCl e $MgCl_2$ sono tipici esempi di elettroliti forti. E composti ionici ed in acqua esistono solo ioni Na^+ e Cl^- o Mg^{2} rispettivamente. Un tipico esempio di elettrolita debole invece acetico, CH_3COOH, che è presente in soluzione sia sotto forma di e CH_3COO^- sia sotto forma di molecole indissociate neutre. Come nel Capitolo 16 ciò avviene perché questo composto risulta parzi dissociato e tra le molecole e gli ioni si stabilisce un equilibrio ch tipo dinamico.

Le espressioni delle proprietà colligative valide per i non elettrolit quindi essere modificate in modo da poter essere utilizzate anc soluti elettroliti.

Infatti, ad esempio, una soluzione 1 m di glucosio contiene una
questa sostanza per ogni chilogrammo di acqua, mentre una soluz
di NaCl contiene una mole di ioni Na^+ ed una mole di ioni Cl^-
elettroliti si ha sempre un aumento del numero di particelle in so
Sperimentalmente, per la prima soluzione l'abbassamento cric
Δt_{cr}, risulta uguale a 1,86 °C, mentre per la seconda questo risulta
3,72°C. Quest'ultimo valore è uguale esattamente al doppio de
poiché il numero delle particelle (ioni) nel caso di NaCl è doppio.
Esiste una grandezza il cui valore permette di distinguere
elettroliti, elettroliti forti ed elettroliti deboli. Questa grandezza è c
grado di dissociazione, viene indicata con α e definita come seg

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

In base alla definizione data, il grado di dissociazione può variare
assenza di dissociazione, a 1, quando la dissociazione è c
Ovviamente per tutti i non elettroliti esso è uguale a 0, per gli e
forti è sempre uguale ad 1, mentre per gli elettroliti deboli h
compresi tra 0 e 1.
Si consideri ora la dissociazione in ioni B, C, D, ecc. di un generic
elettrolita debole A:

$$A \rightleftharpoons bB + cC + dD + \ldots$$

Si indichi con ν la somma dei coefficienti stechiometrici b, c, d,...:

$$\nu = b + c + d + \ldots$$

Se le moli iniziali di A sono n, indicando con α il grado di dissocia
moli di ioni formati all'equilibrio sono:

$$\text{moli di B} = bn\alpha$$
$$\text{moli di C} = cn\alpha$$
$$\text{moli di D} = dn\alpha$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Il numero totale di queste moli di ioni è quindi:

$$bn\alpha + cn\alpha + dn\alpha + \ldots = n\alpha\,(b + c + d \ldots) = n\alpha\nu$$

dove ν, che è dato dalla somma (b + c + d ...), rappresenta il num
specie ioniche liberate in soluzione per ogni unità formula.
Il numero di moli residue di A è uguale a quelle iniziali, n, men
dissociate, nα:

$$n - n\alpha = n(1 - \alpha)$$

Il numero totale di moli di molecole A e di moli di ioni B, C, D,... è:

$$n\,(1 - \alpha) + n\,\alpha\nu = n\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

Quindi, il rapporto tra il numero di moli totali dopo la dissociazi
numero di moli iniziali è:

$$\frac{n\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]}{n} = [1 + \alpha\,(\nu - 1)].$$

Questa espressione viene detta **binomio di van't Hoff** (1852–1911) e permette di calcolare le moli presenti nelle soluzioni di elettroliti. Essa può essere usata come fattore di correzione delle espressioni già note per la determinazione delle grandezze colligative nel caso di soluti non elettroliti.

J. H. van't H
(1852 - 19

Si riportano le espressioni dell'abbassamento relativo della tensione di vapore, dell'abbassamento crioscopico,

dell'innalzamento ebullioscopico e della pressione osmotica nel elettroliti:

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}_{A}} = X_B\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} m\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} m\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

$$\pi = MRT\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

Per gli elettroliti forti $\alpha = 1$, e quindi il binomio di van't Hoff si ridu
Nell'Inserto 13.2 sono riportate alcune informazioni sul tipo d
formate da un soluto in soluzione mentre gli Esempi 13.4, 13.
illustrano quantitativamente alcuni concetti presentati sopra.

INSERTO 13.2

Come mostrato nel precedente capitolo dove si è parlato in generale della solubilità, l'interazione tra l'acqua ed i soluti elettroliti come ad esempio NaCl, porta alla formazione di specie dette acquoioni (vedi Figure 12.3 e 12.4). Nel caso di NaCl si avrà la formazione di $Na(H_2O)_n^+$ *e* $Cl(H_2O)_m^-$*, dove n ed m sono numeri interi. Queste specie fanno parte di una classe di composti che prendono il nome di* **complessi** *o* **composti di coordinazione** *ottenuti mediante uno o più legami di coordinazione o dativi (Capitolo 4). Alcune proprietà e la nomenclatura, a volte complicata, di questi composti sono riportati nel Paragrafo 19.12. Un esempio è* $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$*, il cui nome secondo la IUPAC è esammino–ferro(II) cloruro. Il tipo di legame tra* $Fe(NH_3)_6^{2+}$ *e* Cl^- *è di tipo ionico e quindi il complesso considerato dà luogo in acqua alla seguente dissociazione:*

$$[Fe(NH_3)_6]Cl_2 \longrightarrow Fe(NH_3)_6^{2+} + 2\,Cl^-$$

[3] Nella
letteratur
clinica e
Biochimi
incontra
il termine
osmolar
si definis
come nu
totale di
particelle
(molecol
sciolte in
di soluzi
caso di
elettroliti,
l'osmola
corrispo
molarità
moltiplic
il binomi

I legami invece tra Fe^{2+} e le sei molecole di NH_3 sono covalenti e vengono formati poiché ogni molecola di NH_3 possiede un "lone pair", cioè una coppia di elettroni disponibili che viene "donata" allo ione ferroso, che possiede orbitali vuoti.
Le specie che si comportano come la molecola di NH_3 sono dette **ligandi** *o leganti, mentre lo ione o l'atomo a cui esse sono legate viene chiamato* **ione** *o* **atomo centrale**.
Per quanto riguarda i non elettroliti, come ad esempio il saccarosio, essi sono presenti in acqua sotto forma di molecole solvatate. Sia per gli elettroliti che per i non elettroliti viene usato talvolta il pedice (aq) per indicare che la specie è solvatata.

van't Hof
mentre r
di non el
essa risu
eguale a
molarità.

ESEMPIO 13.4

Determinare la quantità di una proteina che bisogna aggiungere a 280,0 g di H
ottenere una soluzione di densità 1,6 g • ml^{-1} isotonica a 25°C con un'altra solu
densità 1,005 g • ml^{-1} costituita da 0,5 g di K_2SO_4 in 100,0 g di H_2O. La pressione o
a 25°C di una soluzione acquosa contenente 80,0 g della stessa proteina in 280,
soluzione risulta uguale a 1,2 atm.
La pressione osmotica della soluzione di K_2SO_4 isotonica con quella contenente la pr
data dalle seguente espressione contenente il binomio di van't Hoff:

$$2x + 6 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

Si trasformano i grammi di K_2SO_4 in moli e si calcola la concentrazione molare
conto del valore della densità (1,005 g • ml^{-1}) della soluzione di K_2SO_4:

$$M = 0{,}5\ g/(174{,}2\ g \bullet mol^{-1} \bullet 0{,}100\ l) = 2{,}87 \bullet 10^{-2}\ mol \bullet l^{-1}$$

Tenendo conto che $\alpha = 1$, $\nu = 3$ (in questo caso il binomio di van't Hoff coincide con il
di specie ioniche che si liberano in acqua per ogni unità formula dell'elettrolita forte
$K_2SO_4 \rightarrow 2\ K^+ + SO_4^{\ 2-}$) e T = 298 K, si ha:

$$\pi = (2{,}87 \bullet 10^{-2}\ mol \bullet l^{-1})(0{,}082\ l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}) \bullet 298\ K \bullet 3 = 2{,}1$$

Per potere calcolare i grammi di proteina da aggiungere a 280 g di acqua in modo da una soluzione la cui pressione osmotica sia uguale a 2,10 atm, bisogna conoscere molecolare della proteina. È necessario utilizzare alcuni dati del testo relativi alla soluzione di proteina. Si può scrivere:

$$\pi' = MRT = [80{,}0\ g/(mM\ g \cdot mol^{-1} \cdot 0{,}280\ l)] \cdot (0{,}082\ l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 298\ K =$$

da cui si può ricavare il valore mM, cioè la massa della mole della proteina:

$$mM = 80{,}0\ g \cdot (0{,}082\ l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 298\ K/(1{,}2\ atm \cdot 0{,}280\ l) = 5818\ g$$

Quindi il peso molecolare della proteina è 5818 uma.
Con i passaggi seguenti, infine, si può ricavare la massa di proteina da aggiungere a 28
acqua per ottenere una soluzione la cui pressione osmotica sia uguale a 2,10 atm.
La soluzione di proteina dovrà avere la concentrazione seguente:

$$M = \frac{\text{massa prot.}/5818\ (g \cdot mol^{-1})}{\dfrac{(\text{massa prot.} + 280\ g)}{1{,}6\ (g \cdot ml^{-1})}} \cdot 1000\ (ml \cdot l^{-1}).$$

La pressione osmotica sarà quindi:

$$\pi = MRT =$$

$$= \frac{\text{massa prot.}/5818\ (g \cdot mol^{-1})}{\dfrac{(\text{massa prot.} + 280\ g)}{1{,}6\ (g \cdot ml^{-1})}} \cdot 1000\ (ml \cdot l^{-1}) \cdot 0{,}082\ (l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 298\ K = 2$$

$$\frac{\text{massa prot.}/5818\ (g \cdot mol^{-1})}{(\text{massa prot.} + 280\ g)} =$$

$$= \frac{2{,}10\ atm}{1{,}6\ (g \cdot ml^{-1}) \cdot 1000\ (ml \cdot l^{-1}) \cdot 0{,}082\ (l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot 298\ K} =$$

$$= 5{,}37 \cdot 10^{-5}\ g^{-1} \cdot mol;$$

$$\frac{\text{massa proteina}}{5818\ (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = (\text{massa prot.} + 280\ \text{g}) \cdot 5{,}37 \cdot 10^{-5}\ \text{g}^{-1} \cdot \text{mo}$$

$$\text{massa proteina} = (\text{massa prot.} + 280\ \text{g}) \cdot 0{,}31;$$

$$\text{massa proteina} - 0{,}31 \cdot \text{massa proteina} = 87\ \text{g};$$

$$0{,}69 \cdot \text{massa prot.} = 87\ \text{g};$$

$$\text{massa proteina} = 126\ \text{g}.$$

ESEMPIO 13.5

Una soluzione è formata da 13,0 g di Na_2SO_4 e da 100,0 g di acqua. Considerand completamente dissociato, calcolare:

a) la tensione di vapore della soluzione, a 20°C, sapendo che a questa temperatura la i di vapore dell'acqua pura è 17,54 torr;

b) l'innalzamento ebullioscopico, sapendo che per l'acqua K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg;

c) la pressione osmotica a 20°C, sapendo che la densità della soluzione è 1,03 g • ml^{-1}.

Questo problema si risolve utilizzando le relazioni (modificate opportunament proprietà colligative presentate nel Capitolo 12 per i non elettroliti. a) Per il calco tensione di vapore si può usare la seguente espressione:

$$\frac{\Delta P}{p^\circ_A} = X_B$$

dove, come abbiamo già visto, ΔP è l'abbassamento della tensione di vapore del solven p°_A è la tensione di vapore del solvente puro e X_B è la frazione molare del soluto. elettroliti si ha:

$$\frac{\Delta P}{p^\circ_A} = X_B\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

dove α è il grado di dissociazione che nel caso di Na_2SO_4 è uguale ad 1 e ν il numer formati, che in questo caso è uguale a 3 ($Na_2SO_4 \rightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{2-}$). Tenendo questi valori, l'espressione precedente diventa:

$$\frac{\Delta P}{p^\circ_A} = X_B \bullet 3$$

Prima di calcolare X_B si determinano le moli di Na_2SO_4 e di H_2O:

$$\text{moli di } Na_2SO_4 = \frac{13{,}0\ g}{142\ g \bullet mol^{-1}} = 0{,}092$$

$$\text{moli di } H_2O = \frac{100{,}0\ g}{18\ g \bullet mol^{-1}} = 5{,}5$$

dove 142 e 18 sono i pesi molecolari di Na_2SO_4 ed H_2O, rispettivamente. Quindi si ha:

$$X_B = \frac{0{,}092}{5{,}5 + 0{,}092} = 0{,}016$$

e quindi ΔP si ricava come segue:

$$H_2 = E_2 + PV_2 \qquad\qquad H_1 = E_1 + PV_1$$

Ricordando che $\Delta P = p^\circ_A - p$, dove p è la tensione di vapore della soluzione, ordi passando ai numeri, si ha:

$$p = 17{,}54\ torr - 0{,}84\ torr = 16{,}7\ torr$$

La tensione di vapore della soluzione è 16,7 torr e rispetto a quella dell'acqua p abbassata di 0,84 torr.
b) Bisogna calcolare Δt_{eb} applicando la relativa relazione, corretta per gli elettroliti:

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} m\ [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Come per il caso precedente, il binomio di van't Hoff vale 3 e quindi la precedente esp diventa:

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} \bullet m \bullet 3$$

da cui si deduce che bisogna calcolare la molalità per potere calcolare Δt_{eb}. Quindi si h

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

ed allora:

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} \bullet m \bullet 3 = (0{,}52\ °C \bullet mol^{-1} \bullet kg)(0{,}92\ mol \bullet kg^{-1})(3) = 1{,}43$$

c) Per rispondere a questa domanda bisogna applicare la relazione della pressione o
nella forma seguente:

$$\pi = M \bullet R \bullet T \bullet [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Poiché in questo caso il binomio di van't Hoff vale 3, si ha:

$$AB \longrightarrow A + B$$

Considerando che in 100,0 g di acqua vi sono 13,0 g di Na_2SO_4, la soluzione pesa
occupa un volume di 110 ml (113 g/1,03 g • ml^{-1}).
Si può ottenere quindi la molarità:

$$M = \frac{0{,}333\ mol}{0{,}713\ l} = 0{,}463\ mol \bullet l^{-1}$$

e quindi la pressione osmotica:

$$\pi = M \bullet R \bullet T \bullet 3 = (0{,}84\ mol \bullet l^{-1})(0{,}082\ l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1})(293\ K)(3) = 6$$

ESEMPIO 13.6

La concentrazione di una soluzione di un acido debole monoprotico, HA, è 0,015 M
pressione osmotica, a 5°C, è 450 torr. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido.
Questo problema si risolve applicando la relazione della pressione osmotica modificat
elettroliti e cioè:

$$990{,}4\ g : 39{,}6\ g = 500{,}0\ g : x$$

Da questa relazione possiamo ricavare il grado di dissociazione, α, dal momento che :
T sono noti e ν è uguale a 2, perché il soluto è un elettrolita debole che in soluzione lib
ioni ($HA \rightleftarrows H^+ + A^-$). Quindi si ha:

$$(1 + \alpha) = \frac{\pi}{M \bullet R \bullet T} = \frac{(450\ torr/760\ torr \bullet atm^{-1})}{(0{,}015\ mol \bullet l^{-1})(0{,}082\ l \bullet atm \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1})(278\ K)}$$

da cui:

$$\alpha = 1{,}73 - 1 = 0{,}73$$

Quindi questo acido ha un grado di dissociazione di 0,73, cioè esso è dissociato per il 73

A questo punto bisogna ricordare che le soluzioni alle quali
applicato le proprietà colligative sono ideali. Esse devono essere di
quelle non ideali che hanno caratteristiche diverse e di cui si pa
prossimo paragrafo. Sarà anche presentata la **regola delle fasi**
essere usata per ottenere informazioni sui cambiamenti di fase ne
ad uno e a due o più componenti.

13.3 Soluzioni ideali e non ideali. Miscele azeotropiche

Quando nel Capitolo 12 è stato spiegato il processo di formazione di una soluzione è stato detto che esso può essere esotermico ($\Delta H_{sol} < 0$) o endotermico ($\Delta H_{sol} > 0$).

La legge di Raoult e quelle che da essa derivano sono in realtà applicabili a quelle soluzioni per cui $\Delta H_{sol} = 0$, cioè alle soluzioni ideali (abbiamo già detto che in pratica il comportamento delle soluzioni molto diluite si avvicina a quello delle soluzioni ideali).

La Figura 13.7 rappresenta graficamente la legge di Raoult nel caso di soluzioni di componenti perfettamente miscibili allo stato liquido. In ordinata sono riportate le tensioni di vapore della soluzione e dei suoi componenti puri, mentre in ascissa le loro frazioni molari.

Dalla figura si evince che la tensione di vapore di una soluzione ideale formata da due componenti A e B è uguale alla somma delle loro pressioni parziali. Inoltre all'ascissa $X_A = 1$, $X_B = 0$ corrisponde l'ordinata p^o_A, che rappresenta la tensione di vapore del componente A puro, ed all'ascissa $X_A = 0$, $X_B = 1$ corrisponde l'ordinata p^o_B, che rappresenta la tensione di vapore del componente B puro.

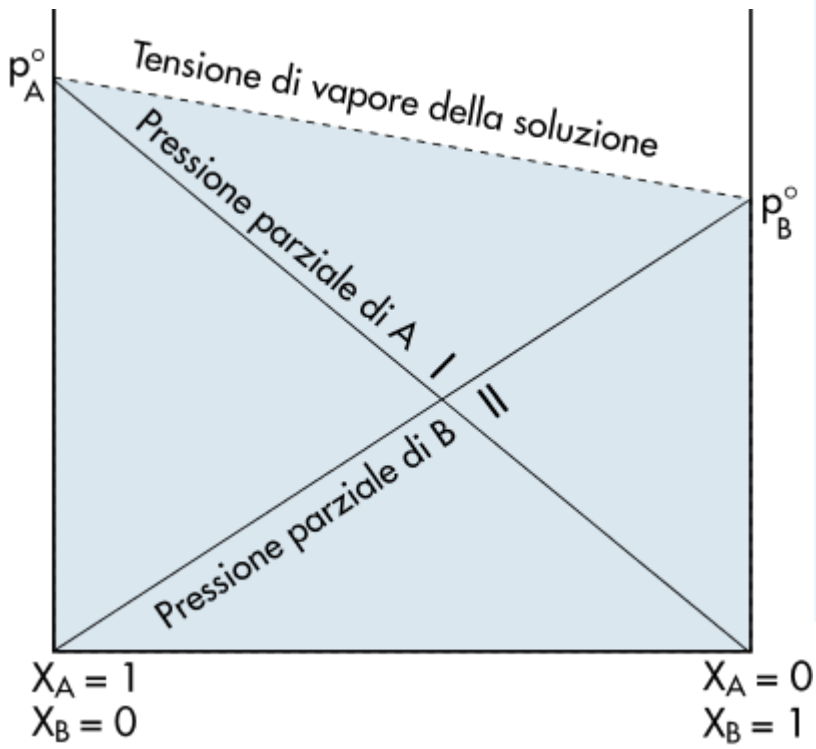


FIGURA 13.7 Rappresentazione grafica della legge di Raoult. p°A rappresenta la tensione di vapore del componente puro A, p°B la tensione di vapore del componente puro B.

Entrambe queste tensioni di vapore sono misurate alla stessa temperatura ed inoltre i segmenti I e II mostrano come variano le pressioni parziali dei componenti A e B al variare della loro frazione molare.

Per ogni valore di X_A e X_B si può ricavare il valore della tensione di vapore della soluzione, p, sommando i contributi dei due componenti e, nella figura, l'andamento di p viene rappresentato con una linea tratteggiata.

Un altro modo per rappresentare graficamente la legge di Raoult è quello di riportare la temperatura di inizio ebollizione della soluzione e quella di inizio condensazione del vapore in funzione delle frazioni molari dei componenti (Figura 13.8).

Nella Figura 13.8, T_A e T_B rappresentano le temperature di ebollizione di A e di B puri alla pressione P (per esempio P = 1,0 atm).

Il diagramma è diviso in tre parti; la parte inferiore rappresenta il campo di stabilità della fase liquida; la parte superiore quello della fase vapore e la parte intermedia circoscritta quello dell'equilibrio liquido $\rightleftarrows$ vapore.

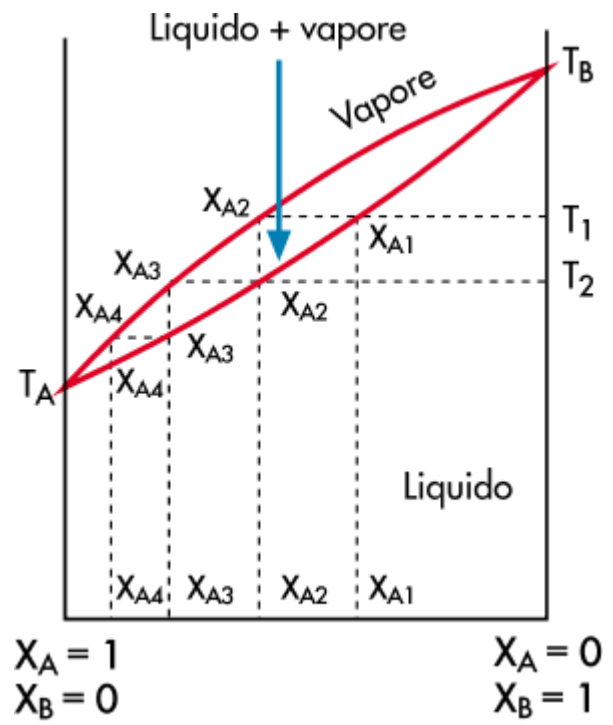


FIGURA 13.8 Rappresentazione dell'andamento della temperatura di inizio ebollizione e di inizio condensazione per una soluzione ideale formata da due componenti A e B.

Se si considera, ad esempio, una soluzione a composizione X_{A1}, la sua temperatura di inizio ebollizione sarà T_1 ed il vapore in equilibrio avrà composizione X_{A2}. Se esso viene separato e condensato, il liquido ottenuto bolle a temperatura T_2 e da esso si ottiene un vapore a composizione X_{A3} che a sua volta può essere condensato.

Con questo procedimento il vapore si va arricchendo sempre di più del componente più volatile A (si vede nelle Figure 13.7 e 13.8 che $p^o_A > p^o_B$ e, a parità di pressione esterna, $T_A < T_B$) fino a quando esso sarà costituito solo da questo ed il liquido, viceversa,

dal componente meno volatile. Questo fenomeno è alla base della distillazione ed è stato descritto in termini quantitativi nel Paragrafo 12.4.1.

Quanto è stato detto si riferisce però solo al comportamento di soluzioni ideali. Le soluzioni reali (non ideali) per le quali $\Delta H_{sol} \neq 0$ hanno valori della tensione di vapore che non possono essere esattamente descritti dalla legge di Raoult.

Consideriamo ad esempio soluzioni la cui formazione è endotermica, cioè quelle per cui $\Delta H_{sol}>0$. Se si rappresenta la formazione della soluzione con la seguente reazione:

$$AA + BB \longrightarrow 2\,AB$$

dove AA e BB rappresentano due particelle dei solventi A e B puri e AB due particelle di A e di B in soluzione, dopo il loro mescolamento, si ha che:

$$\Delta = (E_{A-B})_{sper} - (E_{A-B})_{cov}$$

e cioè:

$$2H_{AB} > (H_{AA} + H_{BB})$$

cioè il contenuto entalpico delle particelle nella soluzione è maggiore di quello delle stesse prima del loro mescolamento. La tensione di vapore di questa soluzione reale sarà maggiore del valore teoricamente calcolabile dalla legge di Raoult (cioè le particelle di soluzione hanno maggiore

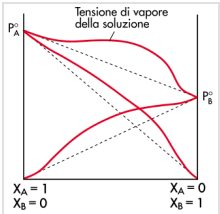


FIGURA 13.9 Rappresentazione dell'andamento della tensione di vapore in funzione delle frazioni molari per una soluzione in cui $\Delta H_{sol} > 0$. Si osserva una deviazione positiva (linea a tratto continuo) rispetto all'andamento descritto dalla legge di Raoult per le soluzioni ideali (linee tratteggiate).

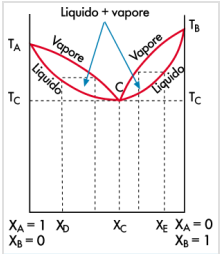


FIGURA 13.10 Rappresentazione della temperatura di ebollizione in funzione delle frazioni molari per una soluzione in cui

tendenza a passare in fase vapore). In questo caso si dice che si ha una **deviazione positiva** rispetto al valore ottenuto mediante la legge di Raoult.

$\Delta H_{sol} > 0$. Si osserva la formazione di un azeotropo con un minimo nella temperatura di ebollizione.

In Figura 13.9 è riportata la tensione di vapore di questo tipo di soluzioni in funzione della composizione espressa come frazione molare. Un esempio reale di questo tipo di soluzioni sono le miscele etanolo–esano. Si osserva che le pressioni parziali di A e B hanno valori maggiori di quelli ricavabili dalla legge di Raoult e di conseguenza anche la tensione di vapore della soluzione assume un valore più alto.

Può essere disegnata anche un'altra figura riportando le temperature di ebollizione in funzione delle frazioni molari (Figura 13.10).

In entrambe le figure la parte inferiore rappresenta il campo di stabilità del liquido e la parte superiore quello del vapore. In Figura 13.10 la parte intermedia, che descrive l'equilibrio liquido $\rightleftarrows$ vapore, è divisa in due zone che s'incontrano nel punto C di ascissa X_c in cui la composizione del liquido e del vapore sono eguali.

Questo punto C rappresenta una composizione particolare che è tipica di una soluzione detta **azeotropica (o azeotropo).** T_C rappresenta la temperatura di ebollizione di questa soluzione ed essa è la più bassa tra quelle rappresentate in figura.

Quando i due componenti A e B sono in soluzione alla composizione azeotropica X_C, essi non possono essere separati l'uno dall'altro mediante distillazione. Anche nel caso in cui si cominci a distillare soluzioni a composizione diversa da quella azeotropica, non si arriva alla loro separazione.

Ad esempio, per la soluzione a composizione X_D, più ricca in A rispetto alla composizione azeotropica, si ottiene un residuo quasi puro in A e un distillato a composizione uguale a quella azeotropica.

Se si parte invece da una soluzione di composizione X_E più ricca in B rispetto alla composizione azeotropica, si ottiene come residuo il componente B quasi puro e un distillato a composizione uguale a quella azeotropica.

Per le soluzioni la cui formazione è esotermica il comportamento è opposto a quello descritto per le soluzioni la cui formazione è endotermica. Si ha, cioè, una **deviazione negativa** nel valore della tensione di vapore; l'andamento della tensione di vapore in funzione della composizione è rappresentato nella Figura 13.11.

In Figura 13.11 si osserva che i valori reali della tensione di vapore dei due componenti sono più bassi rispetto ai valori ricavabili dalla legge di Raoult e di conseguenza anche il valore della tensione di vapore della soluzione risulta più basso. Un esempio reale sono le soluzioni acetone–acqua. La temperatura di ebollizione della miscela azeotropica, in questo caso, è **massima** rispetto ai punti di ebollizione delle varie soluzioni possibili dei due componenti.

FIGURA 13.11 Rappresentazione dell'andamento della tensione di vapore in funzione delle frazioni molari per una soluzione in cui $\Delta H_{sol} < 0$. Si osserva una deviazione negativa rispetto all'andamento descritto dalla legge di Raoult per le soluzioni ideali (linee tratteggiate).

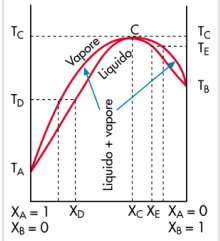


FIGURA 13.12 Rappresentazione della temperatura di ebollizione in funzione delle frazioni molari per una soluzione in cui cui $\Delta H_{sol} < 0$. Si osserva la formazione di un

azeotropo con un massimo nella temperatura di ebollizione.

In Figura 13.12 il punto C rappresenta la composizione della soluzione azeotropica che ha composizione X_C e temperatura di ebollizione T_C, più alta sia di T_A sia di T_B.

Anche per questo tipo di soluzioni azeotropiche non è possibile ottenere i due componenti puri mediante distillazione.

Infatti, se la composizione iniziale è X_D, cioè a sinistra di X_C, si ottiene alla fine un distillato che è A quasi puro ed un residuo formato dalla soluzione azeotropica. Se invece la composizione iniziale è X_E, a destra di X_C, si ottiene alla fine un distillato che consiste di B quasi puro e di un residuo formato dall'azeotropo. Quanto detto sopra è schematizzato nella Tabella 13.2.

TABELLA 13.2 **Sommario delle proprietà delle soluzioni**

ΔH_{sol}	Deviazione dalla legge di Raoult	Esempio
$\Delta H = 0$ $(AA + BB \longrightarrow 2AB)$ (soluzione ideale)	nessuna	benzene–cloroformio
$\Delta H > 0$ $(AA + BB \longrightarrow 2AB)$ (soluzione endotermica)	positiva (azeotropo di minimo)	etanolo–esano
$\Delta H < 0$ $(AA + BB \longrightarrow 2AB)$ (soluzione esotermica)	negativa (azeotropo di massimo)	acetone–acqua

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13.4 Regola delle fasi

I sistemi a più componenti possono in generale contenere più fasi in equilibrio. La conoscenza del numero di fasi presenti in un sistema è molto importante. Solo per i gas che sono miscibili in tutti i rapporti questo problema non si pone e le miscele gassose costituiscono sempre un'unica fase. Alcuni liquidi, invece, sono insolubili uno nell'altro ed in un sistema all'equilibrio possono coesistere numerose fasi liquide. Analogamente, solidi differenti, che hanno una differente composizione chimica o semplicemente una differente struttura cristallina, costituiscono fasi diverse. Per descrivere la regola delle fasi bisogna definire il concetto di **componente indipendente** del sistema.

Se in un sistema costituito da più fasi è presente un solo elemento o un solo composto, questo costituisce il solo **componente** del sistema e quindi si avrà un solo **componente indipendente**. La scelta dei componenti indipendenti non presenta difficoltà se nel sistema non avvengono reazioni chimiche poiché in questo caso non esistono equilibri chimici ed i componenti indipendenti coincidono con le specie chimiche presenti nel sistema.

Il numero dei componenti indipendenti, invece, diminuisce qualora esistano relazioni stechiometriche o di equilibrio tra le varie specie. Per esempio, nel caso della dissociazione termica di $CaCO_3$ ($CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$), sebbene il sistema risulti costituito da tre componenti, è possibile variare a piacere soltanto la concentrazione di due specie poiché la concentrazione della terza risulta determinata tramite la costante di equilibrio della reazione (vedi Capitolo 15).

Di conseguenza si intende come numero di **componenti indipendenti** il numero minimo di specie chimiche che è necessario fissare per descrivere la composizione di ciascuna fase del sistema. Tale numero è uguale alla differenza tra il numero delle specie chimiche presenti ed il numero delle relazioni che le legano.
La legge generale che regola gli equilibri chimici è stata dedotta termodinamicamente da Gibbs e prende il nome di **regola delle fasi**. Essa mette in relazione il numero di gradi di libertà o varianza, **v**, di un sistema all'equilibrio, con il numero dei **componenti indipendenti**, **c**, ed il **numero delle fasi** coesistenti, **f**.
Secondo questa regola, **la varianza di un sistema all'equilibrio è uguale alla differenza tra il numero dei componenti indipendenti aumentato di 2 ed il numero delle fasi:**

$$W = P \bullet \Delta V$$

Il numero 2 rappresenta le due variabili pressione e temperatura. Nel caso di sistemi isotermi o isobari, una delle due variabili è mantenuta costante, per cui la regola delle fasi diventa:

$$W = P \bullet \Delta V$$

La varianza, in definitiva, indica il numero di variabili indipendenti (pressione, temperatura, concentrazione) i cui valori possono essere cambiati a piacere e indipendentemente senza modificare il numero di fasi presenti nel sistema stesso.
Per capire bene questa regola (i suoi termini soprattutto) e per applicarla, si considerino i seguenti due esempi: il primo si

riferisce all'equilibrio fisico dell'acqua, che come sappiamo può presentarsi sotto forma di liquido, solido e vapore, ed il secondo all'equilibrio chimico eterogeneo relativo al $CaCO_3$, cioè ad un equilibrio in cui i vari componenti si trovano in fasi diverse. Applicando la regola delle fasi all'equilibrio dell'acqua comprendiamo che, essendo il numero di componenti sempre uguale ad 1 (c = 1), il numero delle fasi dipende dalle condizioni in cui il sistema si trova (vedi Figura 11.6). Per esempio nel punto A vi è una sola fase, quella liquida, nel punto B coesistono due fasi in equilibrio, la liquida e la solida, e nel punto C (punto triplo) coesistono tre fasi all'equilibrio: la fase solida, quella liquida e quella vapore. Applicando la regola delle fasi al punto A della Figura 11.6, e tenendo conto che c = 1 e f = 1 si ha:

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$$

In questo caso, quindi, il sistema è bivariante, cioè è possibile variare la pressione e la temperatura entro margini ampi, senza che si modifichi la sua natura.
Si applichi ora la regola delle fasi ad un equilibrio chimico:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

che può essere letto come segue: il carbonato di calcio solido è in equilibrio ($\rightleftarrows$) con l'ossido di calcio solido e con il biossido di carbonio gassoso.
Il numero di componenti è tre ed essi sono presenti in tre fasi distinte, due solide ed una gassosa ($CaCO_3$ solido, CaO solido e CO_2 gassoso). Essi però non sono indipendenti uno dall'altro. Infatti esiste tra di loro una relazione di equilibrio (Cap. 15 e 16).

Se si vuole determinare il numero dei componenti indipendenti bisogna sottrarre dal numero totale di componenti il numero delle relazioni note tra di essi. Nel nostro caso si avrà:

$$C = 64{,}69\%;\ H = 5{,}87\%;\ N = 13{,}71\%;\ O = 15{,}73\%$$

Si può quindi scrivere la seguente relazione per la varianza del nostro sistema all'equilibrio:

$$v = c + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$$

Il risultato indica che può essere modificato un solo parametro fisico senza che il sistema cambi la propria natura.
Nei paragrafi che seguono verranno illustrati alcuni tipi di diagrammi di stato relativi a vari casi di miscele.

13.5 Miscele di due liquidi

Nel caso dei liquidi si può avere miscibilità completa, miscibilità parziale o totale immiscibilità.

Acqua ed alcool etilico, benzene e toluene, etere ed acetone sono esempi di liquidi miscibili in tutti i rapporti. Acqua ed etere dietilico, invece, presentano miscibilità parziale per cui, raggiunta una certa concentrazione, l'etere non si scioglie più nell'acqua e viceversa. Si formano due strati liquidi, l'uno contenente un eccesso di acqua, l'altro di etere. Acqua e mercurio forniscono un raro esempio di totale immiscibilità con formazione di due strati separati.

Le differenze di miscibilità tra le varie coppie di liquidi dipendono dalle differenze tra le rispettive forze di attrazione intermolecolari. Liquidi con strutture molecolari molto simili e quindi con forze intermolecolari paragonabili sono completamente miscibili. Quando le rispettive forze intermolecolari sono molto forti e di natura molto differente come nel caso del mercurio e dell'acqua, si ha la completa immiscibilità.

Il caso di miscele di due liquidi completamente miscibili è stato già affrontato varie volte trattando la legge di Raoult.

Presenteremo ora il caso di miscele di due liquidi parzialmente miscibili.

In questi casi, il componente A è in grado di sciogliere una quantità limitata di B ed il componente B una quantità limitata di A.

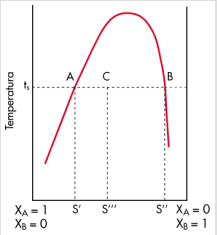


FIGURA 13.13 Diagramma di stato di due liquidi

parzialmente miscibili.

La Figura 13.13 mostra il generico diagramma, ottenuto a pressione costante, di un sistema costituito da due liquidi parzialmente miscibili.
Consideriamo la formazione delle varie miscele di A e B, ottenute aggiungendo, a temperatura costante t_S, quantità via via crescenti del liquido B al liquido A.
Per concentrazioni di B inferiori ad S' si è in presenza di una sola fase, costituita da una soluzione di B in A. La concentrazione relativa al punto S' costituisce la massima solubilità di B in A a quella temperatura.
Per concentrazioni comprese tra S' ed S", si forma un secondo strato di liquido poiché l'eccesso di B scioglie una certa quantità di A, realizzando così una soluzione satura di A in B . Il sistema risulta quindi costituito da due fasi, cioè la soluzione satura di B in A a composizione S' e la soluzione satura di A in B, a composizione S". Quando si supera la composizione S", lo strato di liquido ricco di A si scioglie completamente nel componente B e il sistema ritorna monofasico.
È importante notare che le ascisse di tutti i punti del segmento AB (ad esempio S'" relativa al punto C), rappresentano la composizione complessiva del sistema costituito sempre da due fasi di composizione S' ed S". Al variare della quantità di B aggiunto, la composizione totale delle due fasi liquide resta costante e varia soltanto il rapporto tra i loro volumi.
Generalmente la solubilità reciproca delle due sostanze cresce con la temperatura e, al di sopra di un certo valore, la miscibilità parziale dei due componenti diventa completa. La temperatura corrispondente al massimo della curva è chiamata **temperatura**

critica di soluzione e la regione compresa al di sotto della curva di equilibrio prende il nome di **lacuna di miscibilità**.
Se vogliamo applicare a questo sistema la regola delle fasi, bisogna considerare l'espressione seguente:

$$W = P \bullet \Delta V$$

poiché solo uno dei due parametri fisici, cioè la temperatura, è variabile.
Tutti i punti al di fuori della curva rappresentano un equilibrio bivariante. Infatti il sistema è costituito da due componenti (A e B) ed un'unica fase (la soluzione):

$$AB \longrightarrow A + B$$

Ciò significa che, fissata la temperatura o la concentrazione, è possibile variare a piacere rispettivamente la concentrazione o la temperatura, senza che vari il numero delle fasi.
I punti della curva e i punti all'interno della lacuna di miscibilità rappresentano equilibri monovarianti poiché il sistema è costituito da due componenti e da due fasi (le due soluzioni sature):

$$AB \longrightarrow A + B$$

Di conseguenza, scelta una temperatura, la composizione delle due fasi liquide rimane assegnata. Analogamente, fissata la composizione di una delle due fasi sulla curva di equilibrio, ad essa corrispondono un solo valore della temperatura e della composizione dell'altra fase. Esempi di questo tipo di sistemi sono le miscele acqua–alcool isobutilico e alcool metilico–cicloesano.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13.6 Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche

Per comprendere cosa succede in un sistema a due o più componenti quando esso viene gradualmente raffreddato, seguiamo ad esempio il comportamento di una soluzione acquosa di un soluto poco volatile alla pressione di 1 atm. In Figura 13.14 è mostrata una tipica **curva di raffreddamento**, dove in ordinata è riportata la temperatura del sistema ed in ascissa la quantità di calore sottratta o il tempo se il raffreddamento è eseguito a velocità costante.

FIGURA 13.14 Rappresentazione della curva di raffreddamento per una soluzione acquosa. Come ascissa si usa Q (calore sottratto) o t (tempo) nel caso di un raffreddamento eseguito a velocità costante.

Si osserveranno i seguenti fenomeni:

- ad una certa temperatura comincia a separarsi ghiaccio solido. Questo fenomeno si verificherebbe a 0°C se il sistema fosse formato solo da acqua pura, ma poiché il sistema è una soluzione acquosa, essa mostrerà un abbassamento crioscopico ($\Delta t = K_{cr} \cdot m$) e la formazione del ghiaccio avverrà ad una temperatura inferiore a 0°C;

- la separazione del ghiaccio, inoltre, provoca una graduale variazione della composizione della soluzione (aumenta la concentrazione del soluto) fino al raggiungimento di una certa composizione (detta eutettica) che è specifica per ogni tipo di soluzione. Bisogna notare che, durante la separazione del ghiaccio, la diminuzione della temperatura è meno rapida (tratto meno inclinato nella curva di raffreddamento) poiché si sviluppa una certa quantità di calore (calore latente di

congelamento). Si osserverà ad un certo punto la formazione di un sistema solido eterogeneo formato da ghiaccio e da soluto. Questo sistema viene chiamato **eutettico** ed è formato da due fasi solide (solvente e soluto), la cui composizione molare è uguale a quella della soluzione eutettica da cui si separa. Durante il verificarsi di questo fenomeno, la temperatura del sistema (temperatura eutettica) non varia, pur continuando a sottrarsi calore, perché la soluzione mantiene inalterata la sua composizione comportandosi come un composto puro che sta solidificando;

- continuando a sottrarre calore, si otterrà il raffreddamento dell'eutettico.

Quanto detto sopra si riferisce ad una soluzione di concentrazione generica (inferiore a quella eutettica). Se si vogliono conoscere gli andamenti per varie determinate concentrazioni, è necessario riportare in un grafico simile al precedente le curve di raffreddamento per una stessa soluzione a varie concentrazioni e precisamente a concentrazione minore, uguale e maggiore di quella eutettica (Figura 13.15a).

Nel caso di una soluzione a concentrazione minore di quella eutettica, ci dobbiamo aspettare che, appena al di sotto di 0°C, si abbia separazione di ghiaccio. Questo processo continua a temperature più basse perché la concentrazione della soluzione aumenta e prosegue fino a quando si raggiunge la concentrazione eutettica. A questa concentrazione cristallizzano contemporaneamente ghiaccio e soluto (si ha separazione dell'eutettico) a una ben determinata temperatura eutettica che resta costante per tutto il tempo necessario alla completa solidificazione della soluzione.

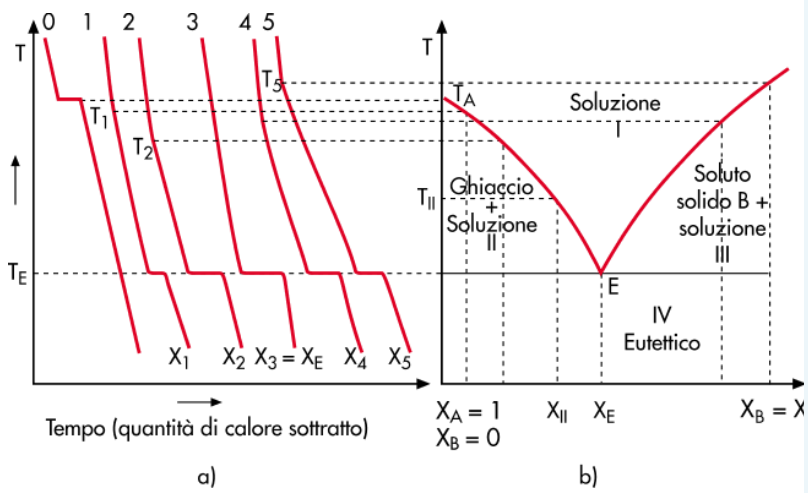


FIGURA 13.15 a) Curve di raffreddamento per H_2O pura e per soluzioni aventi concentrazioni minore, uguale e maggiore di quella

Se la soluzione ha concentrazione maggiore di quella eutettica, nel processo di raffreddamento si osserva che, ad una certa temperatura, si ha separazione di soluto solido e la concentrazione della soluzione diminuisce fino alla concentrazione eutettica: a questa concentrazione comincia la solidificazione di tutta la soluzione e si ha la separazione di ghiaccio e soluto solido, alla temperatura eutettica.

Se si raffredda una soluzione avente esattamente la concentrazione eutettica, fino a quando non si raggiunge la temperatura eutettica non si ha separazione né di ghiaccio né di soluto. Quando la soluzione comincia a solidificare, si separano contemporaneamente cristalli di ghiaccio e di soluto solido.

In definitiva, la soluzione a composizione eutettica cristallizza sempre alla stessa temperatura ed il passaggio di stato da liquido a solido avviene a temperatura costante come nel caso di un composto. Tuttavia l'eutettico non è costituito da un'unica fase come un composto, ma rappresenta un sistema bifasico formato da una miscela intima di cristalli di ghiaccio e di soluto che sono facilmente distinguibili al microscopio. Dalle curve di

raffreddamento è possibile ottenere il diagramma isobaro o eutettico, mostrato nella Figura 13.15b.
Questo diagramma è diviso in quattro regioni:

- la regione I indica il campo di stabilità della soluzione. In questa regione la varianza del sistema è 2 poiché il sistema è costituito da due componenti ed un'unica fase. Di conseguenza è possibile variare indipendentemente sia la temperatura sia la composizione della soluzione senza che cambi il numero delle fasi;

- la regione II indica il campo di stabilità del sistema bifasico formato da ghiaccio e dalla soluzione. In questa regione la varianza del sistema è 1 per cui è possibile variare a piacere un solo parametro. La concentrazione della soluzione satura dipende dalla temperatura e ad ogni temperatura corrisponde un valore ben preciso della composizione. Per esempio, fissata la temperatura $T_{||}$, la composizione corrispondente è $X_{||}$, ed essa può essere determinata sulla curva di equilibrio che separa il campo di stabilità della soluzione dal campo di stabilità del sistema ghiaccio–soluzione;

- la regione III ha le stesse caratteristiche della regione II, con la presenza del sistema bifasico formato dal soluto solido e dalla soluzione;

- la regione IV è il campo di stabilità del sistema bifasico costituito dalla miscela intima ghiaccio–soluto solido (eutettico).

Il **punto eutettico** o **crioidrato**, di coordinata X_E e temperatura T_E, è un punto triplo nel quale esistono in equilibrio tre fasi, due solide (ghiaccio e soluto) e la terza liquida (la soluzione). Il sistema è quindi zerovariante, per cui la composizione della miscela eutettica e la temperatura sono predeterminate e caratteristiche del sale adoperato per formare la soluzione acquosa.
La curva T_AE è designata comunemente come **curva di congelamento** (della soluzione) e la curva BE come **curva di**

solubilità (del sale).
La temperatura eutettica rappresenta la temperatura più bassa alla quale può esistere la soluzione, mantenendo lo stato liquido.
Mescolando un sale con ghiaccio, non essendo tale sistema all'equilibrio se non a bassissime temperature, parte del ghiaccio fonde e parte del sale passa in soluzione. Dal momento che la fusione del ghiaccio e la dissoluzione del sale assorbono calore dal sistema (rispettivamente il calore latente di fusione e il calore di soluzione), la temperatura diminuisce e, per ristabilire l'equilibrio, nuovo ghiaccio deve fondere e nuovo sale deve passare in soluzione. Il sistema continua quindi a raffreddarsi sino al raggiungimento del punto crioidrato, che corrisponde all'equilibrio tra ghiaccio, sale e soluzione satura. Questo meccanismo spiega il motivo per cui, quando la temperatura è al di sotto di 0°C, si sparge NaCl sulle strade ghiacciate. Infatti in queste condizioni, essendo –21,3°C il punto crioidrato della soluzione di NaCl, si ha la fusione del ghiaccio e ne viene impedita la formazione.
Miscele di sale e ghiaccio tritato costituiscono le cosiddette **miscele frigorifere**, con le quali è possibile ottenere temperature molto basse, corrispondenti ai rispettivi punti eutettici. Nella Tabella 13.3 sono riportate le composizioni delle miscele frigorifere più usate e le temperature minime raggiunte.

TABELLA 13.3 Composizione di alcune miscele frigorifere e temperature minime raggiunte

Sale	Grammi di sale /100 grammi di ghiaccio	Temperatura minima raggiunta
$CaCl_2$	30	−10,9°C
NH_4Cl	25	−15,4°C
$NaNO_3$	39	−17,7°C
$NaCl$	33	−21,3°C
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	145	−54,9°C

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13.7 Altri esempi di diagrammi di stato

a) Componenti miscibili allo stato liquido e immiscibili allo stato solido

In metallurgia vengono studiati i diagrammi di stato delle leghe metalliche, cioè dei materiali ottenuti per fusione e successivo raffreddamento di più metalli.

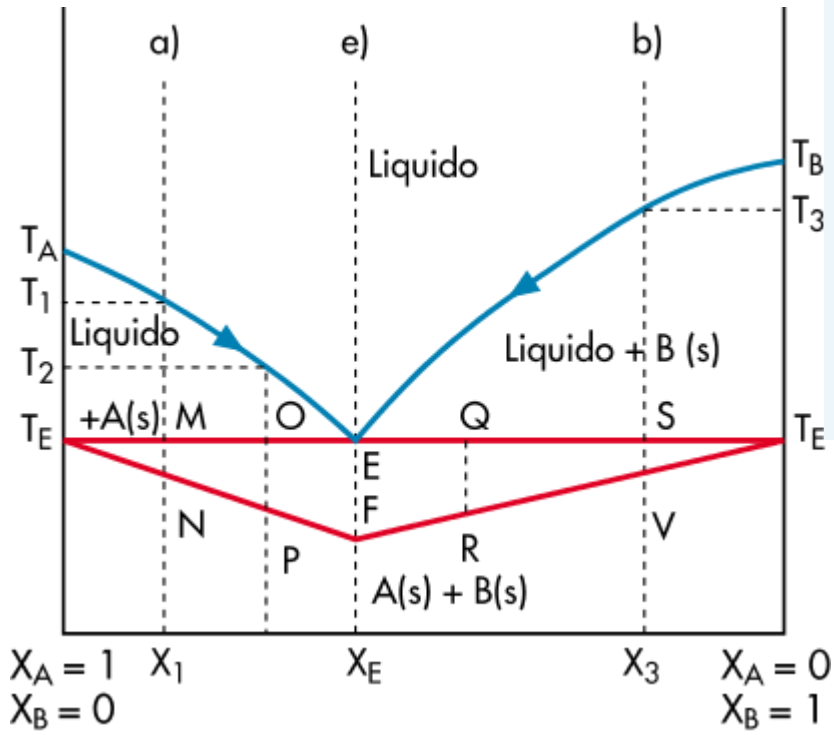


FIGURA 13.16 Diagramma di stato di due componenti miscibili allo stato liquido e immiscibili allo stato solido.

Nella Figura 13.16 è mostrato il diagramma eutettico di una lega binaria i cui componenti sono completamente miscibili allo stato

liquido e totalmente immiscibili allo stato solido. Le leghe zinco–cadmio, oro–tallio e cadmio–bismuto presentano diagrammi di stato di questo tipo, che sono simili a quelli delle soluzioni acquose.

Come si può osservare da un confronto tra le Figure 13.15b e 13.16, i diagrammi delle soluzioni dei sali differiscono da quelli delle leghe poiché nel caso delle soluzioni acquose l'asse delle concentrazioni si ferma ad una percentuale di soluto inferiore al 100% corrispondente alla solubilità del sale.

Nella Figura 13.16 T_A e T_B rappresentano le temperature di solidificazione dei due componenti puri. Le due curve T_AE e T_BE rappresentano rispettivamente la curva di solidificazione di A e la curva di solidificazione di B.

Ogni punto del diagramma rappresenta un sistema ben definito, monofasico, bifasico o trifasico. Per conoscere la composizione del sistema ad una data temperatura, basta tracciare l'isoterma corrispondente e determinare le ascisse degli eventuali punti di intersezione con le curve di equilibrio.

Supponiamo di raffreddare la miscela liquida rappresentata dal punto a, di composizione X_1. Quando la temperatura sarà scesa a T_1, cominceranno a separarsi i primi cristalli di A e il liquido avrà praticamente la stessa concentrazione di partenza. Quando la temperatura sarà scesa a T_2, la quantità di A solido separatasi dalla miscela sarà aumentata e la composizione del liquido risulterà più ricca del componente B (la composizione del liquido varia seguendo la curva di equilibrio T_AE nel verso indicato dalla freccia). Quando la temperatura sarà arrivata a T_E, il liquido avrà raggiunto la composizione eutettica e comincerà a separarsi l'eutettico: la temperatura resterà costante sino a quando non sarà

scomparsa la fase liquida. Al di sotto di T_E avremo il raffreddamento della miscela costituita da cristalli di A e di B.
Se si parte dal liquido rappresentato dal punto e, di composizione eutettica X_E, saremo in presenza di sola fase liquida sino alla temperatura T_E, alla quale cominceranno a separarsi cristalli di A e di B. La quantità dei due solidi andrà via via aumentando sino alla completa scomparsa del liquido.
Se raffreddiamo il liquido rappresentato dal punto b, di composizione X_3, alla temperatura T_3 compariranno i primi cristalli di B. Per ulteriore raffreddamento la composizione del liquido si arricchirà sempre più del componente A sino a quando, alla temperatura eutettica, compariranno i primi cristalli di A (presenti nell'eutettico). Alla temperatura T_E il sistema sarà costituito da tre fasi (A solido + B solido + liquido a composizione X_E).
Come già visto precedentemente (Figura 13.15 a e b), i diagrammi eutettici sono costruiti per punti studiando le curve di raffreddamento dei componenti puri e delle loro miscele. Le curve di raffreddamento dei metalli puri mostrano la presenza di un tratto orizzontale relativo al passaggio dallo stato liquido allo stato solido, che avviene a temperatura costante. Una volta scomparsa tutta la fase liquida, le curve riprendono a decrescere.
Le curve corrispondenti alle varie leghe mostrano variazioni delle velocità di raffreddamento quando cominciano a separarsi i primi cristalli di solido. Alla temperatura eutettica si osserva la presenza di un tratto orizzontale, detto **arresto eutettico**, durante il quale si ha la solidificazione della miscela eutettica a composizione costante. È importante sottolineare che la curva di raffreddamento di una lega di composizione eutettica è simile a quella dei metalli

puri, poiché tutta la massa di liquido solidifica in una miscela fine dei due componenti a temperatura costante come farebbe un composto definito.
Determinando le curve di raffreddamento di quantità uguali di leghe a diversa composizione, si osserva che il tempo di arresto eutettico risulta massimo per la lega di composizione eutettica. Se si riportano sul diagramma eutettico della lega dei segmenti proporzionali ai tempi di arresto eutettico (segmenti MN, OP, EF, QR ed SV della Figura 13.16) è possibile costruire il triangolo T_EFT_E, detto **triangolo di Tamman**, che viene impiegato per l'**analisi termica** delle leghe metalliche. Tale analisi viene effettuata portando a fusione una lega a composizione incognita e determinando dalle curve di raffreddamento il tempo di arresto eutettico. Riportando tale tempo sul triangolo di Tamman è possibile dedurre la composizione incognita.

b) Componenti miscibili allo stato liquido, che formano un composto miscibile con essi allo stato liquido e immiscibile allo stato solido

La Figura 13.17 mostra il diagramma eutettico di una lega binaria i cui componenti sono completamente miscibili allo stato liquido e formano un composto miscibile con essi allo stato liquido e immiscibile allo stato solido.

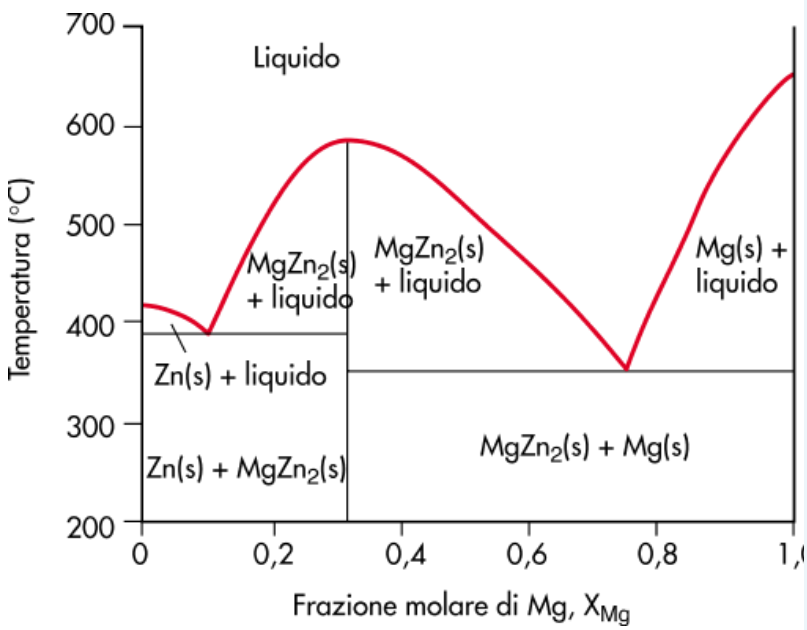


FIGURA 13.17 Diagramma di stato di due componenti miscibili allo stato liquido, che formano un composto miscibile con essi allo stato liquido e immiscibile allo stato solido.

Un sistema di questo tipo è rappresentato dalla lega zinco–magnesio, e il composto che si forma ha la formula $MgZn_2$. Il diagramma di stato può essere descritto come la somma di due semplici diagrammi eutettici, uno corrispondente al sistema Zn–$MgZn_2$ e l'altro al sistema $MgZn_2$–Mg. La composizione del punto di massimo intermedio, XM, corrisponde a quella del composto intermetallico e la temperatura corrispondente rappresenta la temperatura di fusione di $MgZn_2$.

c) Componenti miscibili sia allo stato liquido che allo stato solido

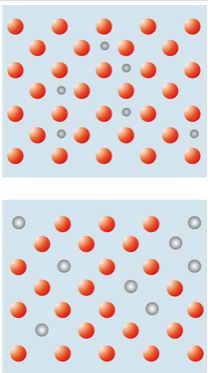


FIGURA 13.18 Rapprese

Due elementi o composti solidi possono formare soluzioni solide monofasiche. Le soluzioni solide sono chiamate di inserzione quando gli atomi di uno dei due componenti hanno dimensioni molto

più piccole di quelle dell'altro componente cosicché possono facilmente inserirsi negli interstizi del reticolo di quest'ultimo (un esempio di leghe interstiziali sono quelle contenenti atomi di carbonio). Le soluzioni solide di sostituzione, di gran lunga le più comuni nelle leghe metalliche, sono quelle nelle quali alcuni atomi del reticolo cristallino del componente A sono sostituiti da atomi del componente B e viceversa. La Figura 13.18 riporta una rappresentazione dei due tipi di soluzioni.

ntazione schematica di due differenti tipi di soluzioni solide. In alto, la soluzione di inserzione, sotto, quella di sostituzione.

Nella Figura 13.19 è mostrato il diagramma di stato di una lega binaria i cui componenti sono completamente miscibili sia allo stato liquido sia allo stato solido. I sistemi rame–nichel, oro–argento, arsenico–antimonio presentano diagrammi di stato di questo tipo, che sono simili ai diagrammi isobari delle miscele ideali. In questo caso, la curva inferiore rappresenta la variazione del punto di fusione della miscela al variare della sua composizione, mentre la curva superiore rappresenta la composizione del liquido in equilibrio con il solido alle varie concentrazioni.

Esistono altri sistemi formati da componenti reciprocamente solubili in qualunque rapporto che presentano diagrammi di stato con un minimo o con un massimo. I sistemi che hanno composizione corrispondente a questi punti solidificano a temperatura costante, poiché la composizione della fase liquida rimane invariata durante la solidificazione.

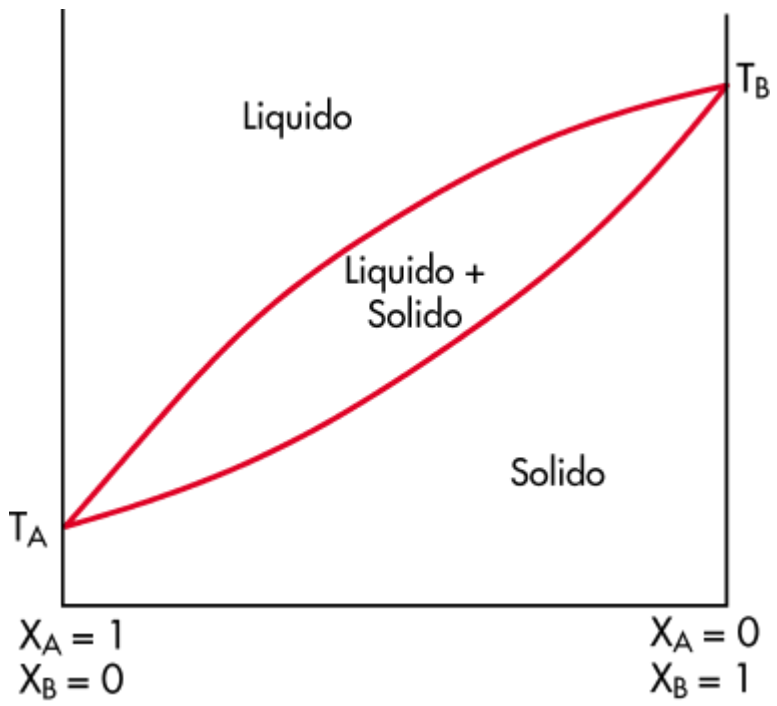


FIGURA 13.19 Diagramma di stato di due componenti completamente miscibili sia allo stato liquido sia allo stato solido.

d) Componenti completamente miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido

Differenze di struttura cristallina, di dimensioni atomiche dei due componenti (di una lega) possono impedire una loro completa miscibilità, cosicché possono formarsi due soluzioni solide, cioè due fasi solide.

In questi sistemi, molto frequenti nel caso delle leghe, il componente A scioglie allo stato solido solo una piccola quantità di B e analogamente il componente B scioglie solamente una quantità limitata di A. Nel primo caso avremo la soluzione solida α nella quale A si comporta da solvente e nel secondo caso la soluzione solida β nella quale invece A rappresenta il soluto.

Nel caso di componenti parzialmente miscibili allo stato solido si possono ottenere due diversi tipi di diagrammi di stato a secondo che, alla pressione considerata, si abbia o no esistenza di azeotropo: nel primo caso si hanno diagrammi con punto eutettico, nel secondo caso diagrammi con trasformazione peritettica.

La Figura 13.20 è un esempio di diagramma del primo tipo. Le curve T_AE e T_BE rappresentano le temperature alle quali, al variare della composizione del sistema, comincia la solidificazione della fase liquida con la separazione, rispettivamente, di cristalli della soluzione solida α lungo la curva T_AE e di cristalli della soluzione solida β lungo la curva T_BE.

Il diagramma risulta diviso in sei regioni:

1) la regione I rappresenta il campo di stabilità del liquido;

2) la regione II rappresenta il campo di stabilità della soluzione solida α;

3) la regione III rappresenta il campo di stabilità della soluzione solida β;

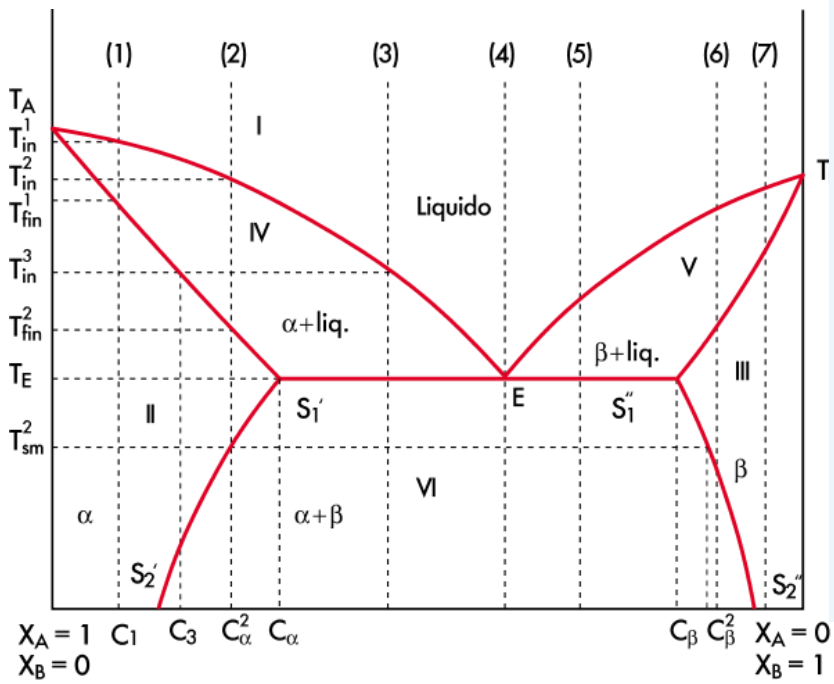


FIGURA 13.20 Diagramma di stato con punto eutettico di due componenti completamente miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido.

4) la regione IV indica il campo di stabilità del sistema bifasico formato da liquido e dalla soluzione solida α;

5) la regione V indica il campo di stabilità del sistema bifasico formato da liquido e dalla soluzione solida β;

6) la regione VI è il campo di stabilità del sistema bifasico costituito dalla miscela intima di cristalli di soluzione solida α e soluzione solida β.

Consideriamo le trasformazioni che avvengono quando si raffreddano delle miscele liquide di diversa composizione. Per la miscela (1) la solidificazione comincia alla temperatura T^1_{in} e finisce alla temperatura T^1_{fin} con la formazione di una soluzione solida α di composizione C_1.

Per la miscela liquida (2) la solidificazione comincia a T^2_{in} e finisce a T^2_{fin} con la formazione di una soluzione solida α di

composizione C_α. Alla temperatura T^2_{sm} questa soluzione solida diventa satura in B per cui si separano due soluzioni solide distinte di composizione C_α e C_β. A temperature più basse il sistema è costituito sempre da due soluzioni solide α e β, la cui composizione varia secondo le curve $S_1'S_2'$ e $S_1''S_2''$.

Per la miscela liquida (3) la solidificazione inizia alla temperatura T^3_{in} con la separazione di una soluzione solida α di composizione C_3. Alla temperatura T_E i cristalli di α assumono la composizione C_α e la miscela liquida residua raggiunge la composizione eutettica. Si cominciano allora a separare i primi cristalli di β di composizione C_β e la temperatura resta costante sino a quando non scompare tutta la fase liquida. A temperature inferiori a T_E si ha il raffreddamento della miscela di cristalli di α e diβ, e la composizione delle due soluzioni solide coesistenti varia secondo le curve $S_1'S_2'$ e $S_1''S_2''$.

Nel caso della miscela liquida (4) a composizione eutettica, il liquido comincia a solidificare alla temperatura T_E formando cristalli di α e di β di composizione corrispondente rispettivamente a C_α e C_β.

Per le miscele (5), (6) e (7) il comportamento al raffreddamento è analogo a quello delle miscele (3), (2) e (1), con la sola differenza che, per queste ultime, la solidificazione ha inizio con la formazione di una soluzione solida β.

La Figura 13.21 è un esempio di diagramma con trasformazione peritettica.

Se si raffredda la miscela liquida (1), le trasformazioni di fase sono analoghe a quelle descritte per la miscela (2) del diagramma precedente.

Nel caso di una miscela liquida come la (2), la solidificazione comincia alla temperatura T^2_{in} con la formazione di una soluzione solida α di composizione C_2. Alla temperatura T_P avviene la cosiddetta **trasformazione peritettica:**

$$L + \alpha \longrightarrow \beta$$

per la quale la fase liquida residua corrispondente al punto L e una parte della soluzione solida α di composizione C_α corrispondente al punto R danno luogo ad una soluzione solida più ricca in B, corrispondente al punto P, di composizione C_β. Il sistema risulta quindi costituito da tre fasi, per cui la temperatura si mantiene costante sino a quando non viene completata la trasformazione peritettica. Quando la fase liquida è scomparsa, la temperatura può nuovamente diminuire e il sistema risulta costituito da due soluzioni solide α e β, la cui composizione varia secondo le curve RH e PK.

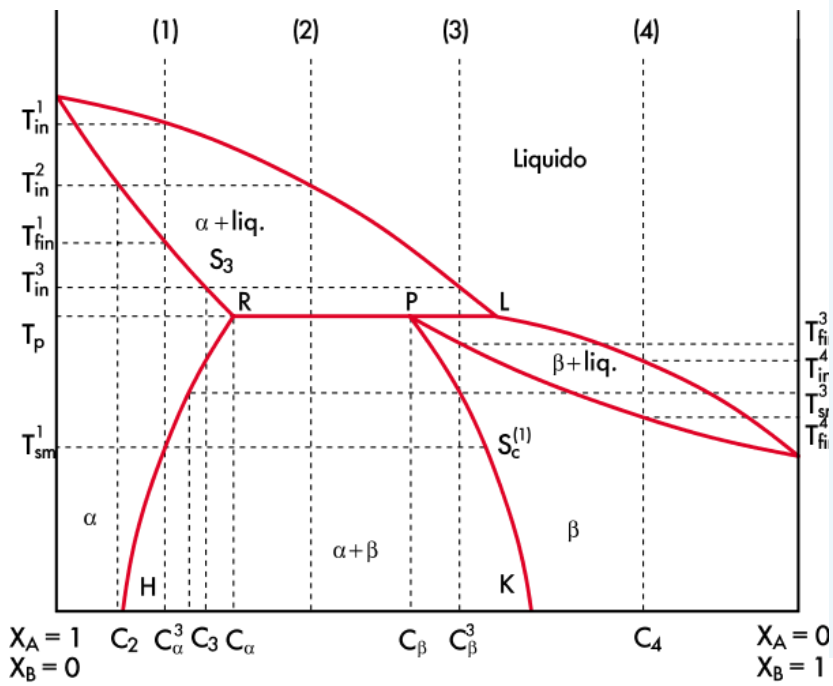


FIGURA 13.21 Diagramma di stato con trasformazione peritettica di due componenti completamente miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido.

Per la miscela liquida (3) la solidificazione inizia alla temperatura T^3_{in} con la separazione di una soluzione solida α di composizione C_3. Alla temperatura T_p avviene la trasformazione peritettica che porta questa volta all'eliminazione totale della soluzione solida α. A temperature più basse di T_p continua la solidificazione della fase liquida che si completa alla temperatura T^3_{fin} con la formazione di una soluzione solida β di composizione C_β. Alla temperatura T_{sm} questa soluzione solida diventa satura in A e si separano due soluzioni solide distinte di composizione C_α e C_β. A temperature più basse il sistema è costituito sempre da due soluzioni solide α e β, la cui composizione varia secondo le curve RH e PK.

Per la miscela liquida (4) la solidificazione comincia a T^4_{in} e

finisce alla temperatura T^4_{fin} con la formazione di una soluzione solida β di composizione C_4.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

13.8 La regola della leva

In un diagramma di stato a due componenti, quando si è in presenza di un sistema bifasico, è possibile calcolare le quantità relative dell'una e dell'altra fase, conoscendo la composizione globale del sistema.

Supponiamo, per esempio, di studiare il diagramma di stato liquido–vapore mostrato nella Figura 13.22.

Consideriamo il sistema rappresentato dal punto C, dove X_C rappresenta la composizione totale del sistema (fase liquida + fase vapore) espressa come frazione molare del componente B. X_1 e X_2 rappresentano le frazioni molari dello stesso componente B rispettivamente nella fase liquida e nella fase vapore.

Chiamiamo con n il numero totale di moli di A e di B presenti nel sistema, e con n_L ed n_V il numero delle moli presenti rispettivamente nella fase liquida e nella fase vapore:

$$n_L + n_V = n$$

Ovviamente il numero totale di moli di B nel sistema deve essere uguale alla somma delle moli di B in entrambe le fasi:

$$Q_P = Q_V + \Delta n \bullet RT$$

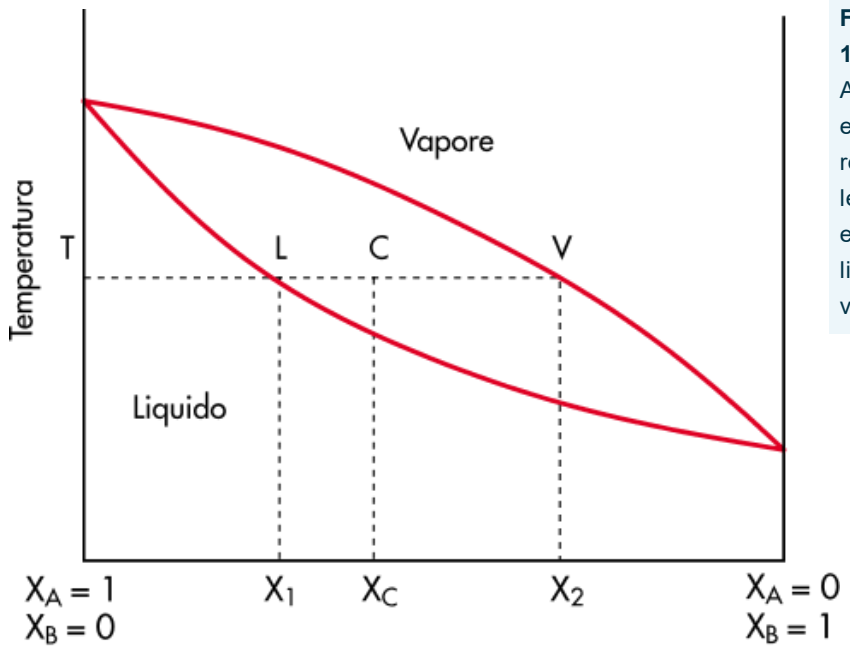


FIGURA 13.22 Applicazione della regola della leva ad un equilibrio liquido–vapore.

ovvero:

$$X_1 n_L + X_2 n_V = X_C (n_L + n_V)$$

$$X_1 n_L + X_2 n_V = X_C n_L + X_C n_V$$

$$n_L (X_C - X_1) = n_V (X_2 - X_C)$$

quindi:

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{X_2 - X_C}{X_C - X_1}$$

Considerando le differenze $X_2 - X_C$ e $X_C - X_1$ come i bracci di una leva con fulcro nel punto C, **la quantità di ciascuna fase risulta proporzionale alla lunghezza del braccio opposto della leva**. Questa regola, applicabile a qualunque tipo di sistema bifasico, permette di ricavare il rapporto tra le masse delle fasi presenti nel sistema. Nel caso particolare della Figura 13.22,

essendo il segmento LC minore del segmento CV, la quantità di fase vapore presente nel sistema risulta minore di quella della fase liquida.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

13.1 Calcolare la pressione osmotica, alla temperatura di 30 °C, di una soluzione ottenuta disciogliendo 4,0 g di metanolo (CH_3OH) in tanta acqua da formare 1,5 litri di soluzione.

13.2 Una soluzione preparata disciogliendo 34,0 g di un soluto non elettrolita in 2 litri di acqua, ha una pressione osmotica di 3,0 atm alla temperatura di 50 °C. Calcolare il peso molecolare del soluto. Si consideri che il volume della soluzione finale sia di 2 litri.

13.3 Calcolare la pressione osmotica, alla temperatura di 25 °C, di una soluzione ottenuta aggiungendo a 2 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) e 3 g di arabinosio ($C_5H_{10}O_5$) tanta acqua sino a raggiungere il volume di 3,0 litri.

13.4 Calcolare la pressione osmotica, alla temperatura di 35 °C, di una soluzione ottenuta disciogliendo 2,0 g di un elettrolita debole (A) avente peso molecolare 100 in tanta acqua da formare 1,5 litri di soluzione. Si consideri che l'elettrolita in acqua si dissocia formando B + C con un grado di dissociazione $\alpha = 0,3$.

13.5 Una soluzione preparata disciogliendo 11,61 g di un soluto elettrolita forte in 2 litri di acqua ha una pressione osmotica di 3,0 atm alla temperatura di 25 °C. Calcolare il peso molecolare del soluto. Si consideri che il volume della soluzione finale è di 2 litri e che l'elettrolita si dissocia completamente secondo la seguente equazione:

$$dG = dH - TdS$$

13.6 Calcolare la temperatura di congelamento per la soluzione dell'esercizio 13.4 sapendo che la K_{cr} dell'acqua è 1,86 °C • mol^{-1} •

kg e che la densità della soluzione è d = 1,01 g • ml^{-1}.

13.7 Calcolare il Δt_{cr} di una soluzione acquosa di Na_2SO_4 0,1 m. (K_{cr} = 1,86 °C • mol^{-1} • kg).

13.8 Calcolare la temperatura di ebollizione di una soluzione acquosa 0,1 m di un elettrolita debole, A. Si consideri che l'elettrolita in acqua si dissocia formando 2B + 3C con un grado di dissociazione α = 0,2. (K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg).

13.9 Una soluzione viene ottenuta aggiungendo a 5,0 g di $Fe_2(SO_4)_3$ 150 g di acqua. Quanto sarà l'innalzamento della temperatura di ebollizione di questa soluzione? (K_{eb} = 0,52 °C • mol^{-1} • kg).

13.10 Calcolare l'abbassamento relativo della tensione di vapore per la soluzione dell'esercizio precedente.

13.11 Quante fasi sono presenti in un bulbo di vetro saldato, riempito per metà con acqua liquida e per l'altra metà con aria satura di vapore acqueo.

13.12 Quanti componenti indipendenti sono presenti in un sistema costituito da:

a) $N_{2(g)}$ ed $O_{2(g)}$;

b) $NaCl_{(s)}$ in presenza di una soluzione acquosa satura di NaCl;

c) $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ ed $NH_{3(g)}$ all'equilibrio.

13.13 Spiegare per quale motivo i ghiacciai scorrono lentamente verso valle.

13.14 Dopo avere tracciato il diagramma di stato di una sostanza pura, scegliere un punto qualsiasi all'interno della regione del liquido. Descrivere quali cambiamenti di fase avvengono in seguito a:

a) un aumento di temperatura a pressione costante;
b) un aumento di pressione a temperatura costante.

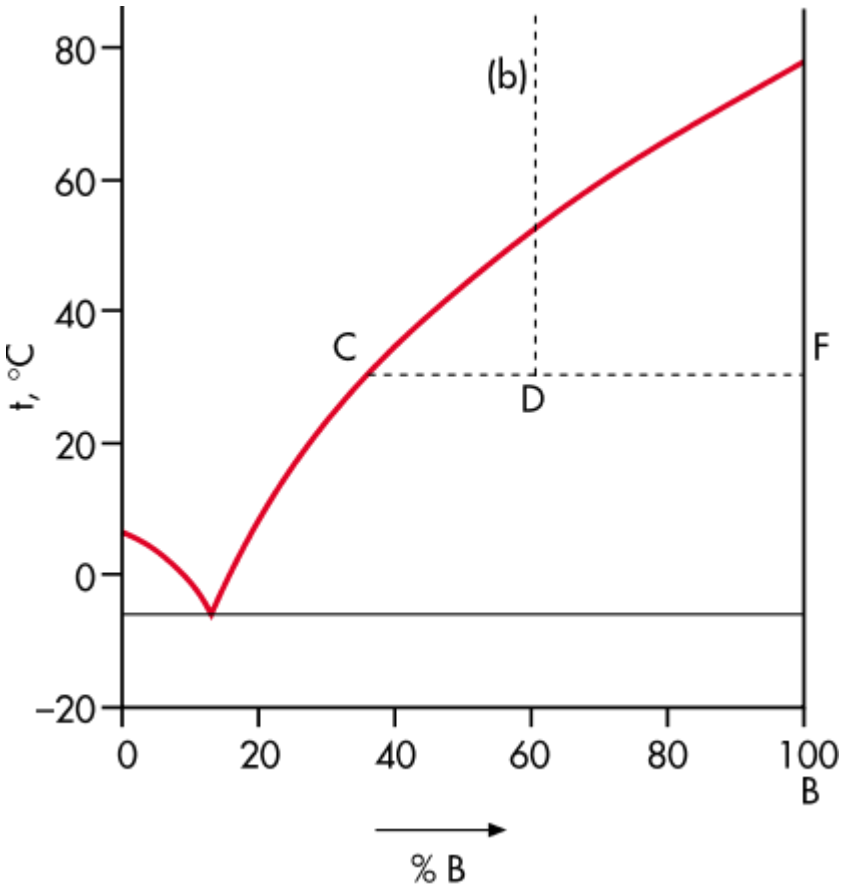
13.15 Descrivere la curva di riscaldamento di una sostanza solida alla pressione del punto triplo.

13.16 Alla pressione di 1 atm, una soluzione formata da benzene e toluene bolle a 88 °C. Se la frazione molare del benzene è 0,658, determinare la composizione della fase vapore a 88 °C, sapendo che a questa temperatura la tensione di vapore del benzene è 957 torr e quella del toluene 380 torr.

13.17 Alla temperatura di 35 °C, la tensione di vapore di una soluzione formata da acetone e cloroformio è di 251 torr. Sapendo che la tensione di vapore dell'acetone è 341 torr e quella del cloroformio 293 torr, stabilire se si è in presenza o meno di una soluzione ideale.

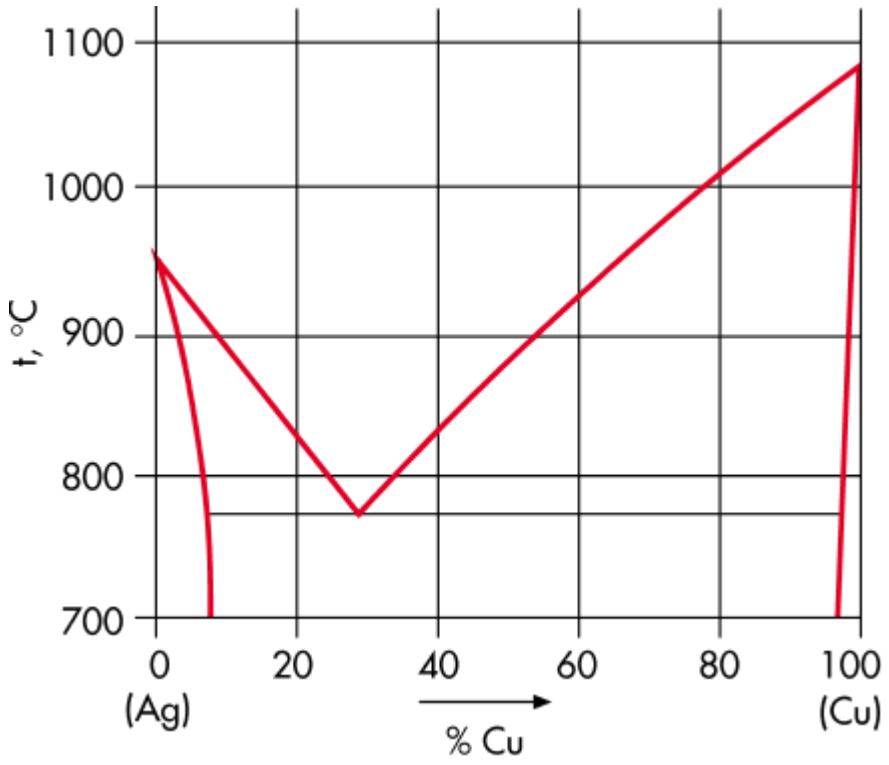
13.18 Dire se è possibile ottenere contemporaneamente la separazione di entrambi i componenti di una miscela liquida che presenta diagrammi di stato con azeotropi.

13.19 Con l'ausilio del seguente diagramma, calcolare il peso di soluzione e di solido che saranno presenti quando 100 g di soluzione di composizione b sono raffreddati sino al punto D.



13.20 Suggerire degli esperimenti che dimostrino che l'eutettico non è costituito da una sola fase.

13.21 Descrivere, servendosi del seguente diagramma, le fasi che si formano e le temperature alle quali avvengono i cambiamenti di fase, quando una miscela liquida al 20% di rame viene raffreddata da 1000 °C a 750 °C.



13.22 Descrivere, con l'ausilio del diagramma precedente, i cambiamenti di fase che avvengono quando dell'argento solido viene continuamente aggiunto ad una miscela liquida contenete il 40% di rame, alla temperatura di 900°C.

13.23 Una soluzione che contiene 10 g di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in 110 ml di acqua a 20 °C è isotonica con un'altra soluzione di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) a 15 °C. Determinare la concentrazione di quest'ultima soluzione.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14 Cinetica chimica

Introduzione

La termodinamica chimica si occupa delle variazioni energetiche ed entropiche che accompagnano globalmente lo svolgimento delle reazioni chimiche dalle condizioni iniziali fino a quella di equilibrio, e consente di stabilire se una reazione è spontanea oppure no. Pur essendo questa informazione importantissima, essa non è in grado di stabilire se una reazione o un processo sono realizzabili entro tempi ragionevolmente brevi sia su scala di laboratorio che industriale. È la Cinetica Chimica, che ci apprestiamo a trattare, che si occupa dello studio della velocità con cui avvengono le reazioni chimiche e dei meccanismi secondo i quali esse si evolvono. Essa si occupa, attraverso lo studio delle velocità di reazione, anche dei prodotti intermedi che si formano nei singoli atti reattivi, a differenza della termodinamica chimica che si occupa solo dei prodotti della reazione globale. Per fare questo è necessario, come sarà spiegato in seguito, determinare sperimentalmente la cosiddetta legge cinetica relativa alla reazione in esame.

14.1 Definizioni e generalità

Una condizione necessaria, perché una reazione avvenga, è che le particelle dei reagenti vengano a contatto, cioè si urtino, anche se non tutti gli urti, come vedremo in seguito, sono efficaci ai fini della reazione. È evidente che un urto può avvenire con alta probabilità tra due particelle, con una probabilità molto più bassa fra tre particelle ed infine la probabilità è praticamente nulla se l'urto richiede la presenza contemporanea di quattro particelle.

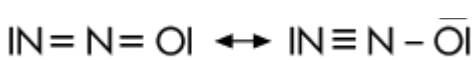
Da questa osservazione si può dedurre che le reazioni nella cui equazione stechiometrica compaiono più di tre reagenti devono avvenire necessariamente attraverso vari stadi, detti **stadi semplici o elementari** in cui, al massimo, sono coinvolte tre particelle. L'equazione stechiometrica che rappresenta uno stadio elementare della sequenza di stadi che descrive il meccanismo reale di trasformazione dei reagenti nei prodotti finali viene chiamata **reazione elementare**.

Ad esempio, una reazione del tipo:

$$3\ Cu + 8\ H_3O^+ + 2\ NO_3^- \longrightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 12\ H_2O$$

richiede che 13 particelle si urtino contemporaneamente per trasformarsi nei prodotti. È chiaro che questo tipo di urto è impossibile e quindi la trasformazione dei reagenti in prodotti deve avvenire attraverso una certa sequenza di stadi elementari. La reazione sopra riportata rappresenta solo i rapporti molari tra reagenti iniziali e prodotti finali.

Anche reazioni con stechiometria semplice possono avvenire attraverso stadi elementari. Bisogna tenere conto infatti che in alcune reazioni elementari si possono formare dei prodotti intermedi che, essendo trasformati molto velocemente mediante altre reazioni elementari, non compaiono nella espressione relativa alla reazione globale.
Ad esempio la reazione tra le seguenti sostanze gassose:



non avviene in un unico atto reattivo mediante un urto trimolecolare che coinvolge due molecole di ICl e una di H_2, ma nei due stadi seguenti:

$$n(mol) = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})}$$

Si può notare che nel primo stadio si ottiene il prodotto HI che viene consumato nel secondo e quindi non compare tra i prodotti.
Le due reazioni precedenti rappresentano i due **stadi elementari** la cui somma dà la reazione globale ($2\ ICl + H_2 \rightarrow 2\ HCl + I_2$).
Per una reazione elementare si definisce **molecolarità** il numero di molecole di reagenti che devono urtare contemporaneamente per trasformarsi nei prodotti. Per le reazioni elementari di sopra la molecolarità è 2 in entrambi i casi; infatti nella prima, 1 molecola di ICl deve urtare 1 molecola di H_2 (1 + 1 = 2) per formare HI e HCl, e nella seconda, 1 molecola di ICl deve urtare 1 molecola di HI (1 + 1 = 2) per dare HCl e I_2.
È anche prevedibile che gli stadi elementari di una reazione si svolgano con velocità diverse e che tra di essi ve ne sia uno o alcuni che avvengono con velocità molto bassa. Questo **stadio** o

questi **stadi lenti determinano la velocità della reazione globale**[1]. Bisogna puntualizzare però che tutto quanto viene illustrato nel seguito è essenzialmente basato su osservazioni sperimentali poiché non esiste una teoria che "a priori" sia in grado di prevedere il valore della velocità di una reazione chimica o la legge cinetica.

[1] Alcune tecniche moderne (es. femto Chemistry) permettono anche la determinazione delle velocità di stadi molto veloci.

14.2 Velocità di reazione

Oltre alla conoscenza dei parametri termodinamici, per l'utilizzazione pratica di una reazione chimica è essenziale conoscere la velocità con cui essa procede. Consideriamo come esempio la seguente reazione generica:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

che facciamo avvenire in un recipiente chiuso da laboratorio e che immaginiamo sia una reazione elementare (che avvenga in un solo atto reattivo).

Le quantità di A e B, mano a mano che la reazione avanza, diminuiscono, mentre quelle di C e D vanno aumentando. Questo comportamento è visibile in Figura 14.1 dove sono riportate le quantità delle specie A e C in funzione del tempo di reazione. Si noti che, per caratterizzare la cinetica della reazione su scritta, è sufficiente avere informazioni sull'andamento nel tempo di uno solo dei composti A, B, C e D. Infatti l'equazione stechiometrica, così come su riportata, dice che la velocità di consumo di A è uguale a quella di B, che la velocità di produzione di C è uguale a quella di D e che la velocità di consumo di A (o B) è uguale alla velocità di produzione di C (o D).

La velocità di una reazione chimica è un parametro intrinsecamente positivo in quanto essa dà una misura della rapidità dell'evoluzione di un sistema reagente dalle sue condizioni iniziali verso (inesorabilmente) quelle di equilibrio.

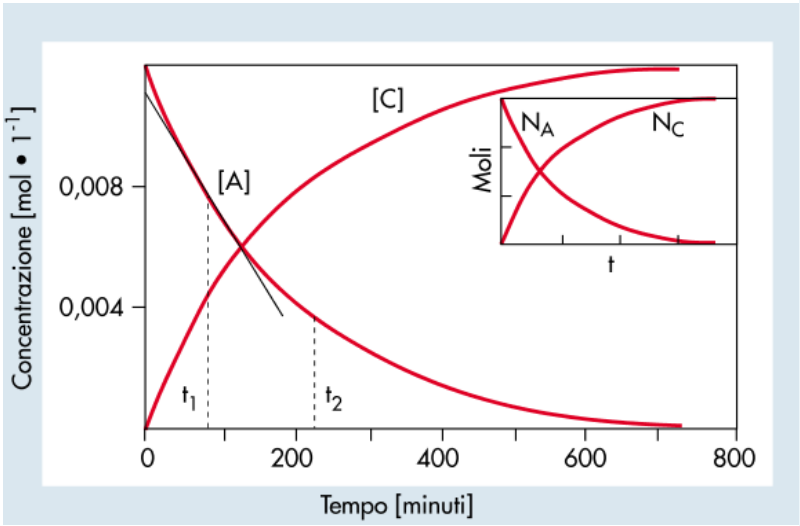


FIGURA. 14.1 Illustrazione della variazione delle concentrazioni o del numero di moli (vedi inserto) di A e di C nel tempo per la reazione generica: A

Nel formalismo della cinetica chimica una reazione generica viene scritta così:

$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g)$$

in cui C, D,.....A, B rappresentano le specie chimiche, mentre c, d, a, b i relativi coefficienti stechiometrici. Per convenzione, i coefficienti stechiometrici delle specie prodotte sono positivi, mentre quelli delle specie consumate sono negativi.
La velocità di questa generica reazione può essere espressa come diminuzione del numero di moli di A o di B in un determinato intervallo di tempo Δt o come aumento del numero di moli di C o D nello stesso intervallo di tempo mediante una qualunque delle seguenti uguaglianze:

P_i (Pa)	V_i (dm^3)	P_f (Pa)	V_f (dm^3)
28.000	5,1	20.000	———

dove ΔN_A, ΔN_B, ΔN_C e ΔN_D sono le variazioni del numero di moli nel tempo Δt e V il volume (liquido o gassoso) in cui avviene la

reazione. Se questo volume non cambia nel corso della reazione, le relazioni di definizione della velocità di reazione si trasformano nelle seguenti equazioni:

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

in cui Δ[A], Δ[B], Δ[C] e Δ[D] indicano le variazioni di concentrazione delle specie A, B, C e D nel tempo Δt. Si ricordi che la relazione su scritta è valida **solamente** se **il volume** del sistema reagente **non cambia nel tempo**. A volte la velocità di reazione viene definita facendo riferimento alle specie che intervengono nella reazione. Nel caso della generica reazione su scritta si definirebbero quattro velocità di reazione per le specie A, B, C e D nel seguente modo:

$$v_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}; \quad v_B = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}; \quad v_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}; \quad v_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Se si determina che la concentrazione di A diminuisce da $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol • l^{-1} a $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol • l^{-1} in 120', la sua velocità di reazione è data da:

$$v_A = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{(5{,}0 \cdot 10^{-3} - 6{,}0 \cdot 10^{-3})\ \text{mol} \cdot l^{-1}}{120{,}0\ \text{min}} = -8{,}3 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot l^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Questo risultato indica che la concentrazione di A diminuisce in media di $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ mol • l^{-1} ogni minuto nell'intervallo di tempo considerato. Questa velocità quindi è la **velocità "media"** in quell'intervallo di tempo e non dà informazioni

La velocità di una reazione dipende dalla concentrazione

sull'andamento della velocità istante per istante nel corso della reazione.

Per ottenere questa informazione dobbiamo introdurre il concetto di **velocità istantanea.** Si può intuire il suo significato immaginando di restringere sempre di più l'intervallo generico Δt ($t_2 - t_1$) (e di conseguenza anche il corrispondente valore $\Delta[A]$, $\Delta[B]$, $\Delta[C]$ o $\Delta[D]$, relativo al reagente o al prodotto considerato) fino a farlo tendere a zero. Matematicamente ciò corrisponde, nel caso di velocità di reazione del reagente generico A, a scrivere la seguente espressione:

dei reagenti. In questa foto una compressa di Alka-Seltzer è stata posta in acqua pura (destra) e in etanolo contenente tracce di acqua (sinistra). La velocità della reazione è maggiore laddove la concentrazione dell'acqua è maggiore (L'Alka-Seltzer richiede acqua per reagire).

$$\text{velocità istantanea} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{d[A]}{dt}$$

Da un punto di vista geometrico, in un diagramma come quello di Figura 14.1 che riporta l'andamento della concentrazione in funzione del tempo, la velocità istantanea al tempo t sarà uguale alla pendenza della retta tangente alla curva in corrispondenza di t. Con riferimento alla Figura 14.1 si nota che la velocità istantanea non è costante nel corso della reazione, ma diminuisce nel tempo. La velocità istantanea viene chiamata **velocità iniziale** quando t = 0, cioè quando viene calcolata all'inizio della reazione.

Le reazioni chimiche possono avvenire in sistemi in cui è presente una sola fase (reazioni omogenee) o più fasi (reazioni eterogenee). Si verifica sperimentalmente che la velocità di una reazione omogenea dipende **dalla natura dei reagenti, dalla**

loro concentrazione, dalla temperatura e **dalla presenza di catalizzatori**, mentre la velocità di una reazione eterogenea dipende oltre che da questi fattori, dall'estensione della **superficie di contatto** tra le fasi.

Poiché in una reazione alcuni legami si rompono e altri si formano, è ovvio che la velocità dipende dalla natura chimica di questi legami, cioè in definitiva – dalla natura dei reagenti. Ad esempio la riduzione di MnO_4 in soluzione acida ad opera di Fe^{2+} avviene con una velocità molto elevata (è quasi istantanea), – mentre la riduzione di MnO_4 in soluzione acida ad opera di $H_2C_2O_4$ è molto piu lenta. Nonostante queste due reazioni differiscano soltanto per l'agente riducente, le loro velocità sono molto diverse. Esempi di reazioni molto veloci sono le reazioni acido–base, esempi di reazioni molto lente sono quelle che avvengono nei processi geologici, che spesso richiedono millenni.

la decomposizione del perossido di idrogeno è accelerata dalla presenza di MnO_2. In questa foto, una soluzione al 30% di H_2O_2 è versata su MnO_2 solido nero. Il perossido si decompone rapidamente in O_2 e H_2O. Per effetto dell'elevato calore di reazione, l'acqua si libera come vapore.

Nel caso di reazioni eterogenee, come ad esempio la reazione di Mg (un solido) con una soluzione acquosa contenente HCl, tale reazione avviene molto più velocemente se il magnesio viene fatto reagire sotto forma di polvere piuttosto che a pezzetti poiché la superficie di contatto tra la fase solida e quella liquida è molto più alta nel primo caso.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.3 Legge cinetica

Lo studio cinetico di una reazione chimica consiste principalmente nella determinazione sperimentale della sua **legge cinetica**. Quest'ultima è una espressione che lega la velocità di reazione alla concentrazione molare di uno o più reagenti elevata a un esponente che non coincide necessariamente con il corrispondente coefficiente stechiometrico della reazione globale.

Lo scarafaggio bombardiere usa la decomposizione catalitica del perossido di idrogeno come meccanismo di difesa. Il calore sviluppato dalla reazione permette all'insetto di emettere vapore e altre sostanze irritanti con violenza esplosiva.

Per la generica reazione globale:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la legge cinetica potrebbe, ad esempio, essere la seguente:

$$v = k[A]^m [B]^n \qquad (a)$$

dove k è una costante di segno positivo chiamata **costante di velocità specifica**, che rappresenta la velocità iniziale della reazione quando i reagenti hanno concentrazione unitaria (per [A] = [B] = 1, si ha v = k), e m ed n sono degli esponenti non necessariamente uguali ad a e b, rispettivamente. La somma degli esponenti della legge cinetica viene chiamata **ordine globale della reazione**[2]**.**Si definisce anche un **ordine parziale della reazione** riferito solo ad una singola specie reagente: esso è uguale all'esponente della concentrazione della specie in esame. Le dimensioni della costante di velocità, k, dipendono dall'ordine

globale della reazione a cui essa si riferisce, cioè dall'esponente a cui sono elevate le concentrazioni delle varie specie.
Si noti che la legge cinetica espressa dall'equazione (a) dà una **velocità** di reazione **sempre di segno positivo**; essa infatti fornisce la velocità di evoluzione del sistema.
Per ottenere sperimentalmente la legge cinetica di una reazione nel caso in cui essa dipenda dalla concentrazione di più reagenti, si determinano generalmente le velocità istantanee iniziali mantenendo costanti le concentrazioni di tutte le specie reagenti ad eccezione della concentrazione di una di esse che viene di volta in volta variata. Consideriamo, ad esempio, la seguente reazione omogenea in cui tutti i prodotti ed i reagenti sono in fase gassosa:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

[2] Bisogna notare che l'ordine di uno stadio elementare (vedi Paragrafo 14.1) coincide con la cosiddetta **molecolarità**. Uno stadio monomolecolare, ad esempio, deve essere del primo ordine, mentre se sperimentalmente si trova che una

reazione è di primo ordine, non è detto che essa avvenga in un solo stadio monomolecolare.

TABELLA 14.1 Risultati di alcune prove sperimentali che si riferiscono alla reazione: $2H_2 + 2NO \longrightarrow 2H_2O + N_2$

	[NO] (mol • l^{-1})	[H_2] (mol • l^{-1})	v_0(torr • min^{-1})
1	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	20
2	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	40
3	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	60
4	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	3
5	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	12
6	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	27

Poiché da 4 moli di gas se ne formano 3, nel corso della reazione la pressione gassosa diminuisce: dalla rapidità con cui essa diminuisce possiamo studiare la velocita della reazione. In Tabella 14.1 sono riportati i risultati di alcune prove sperimentali condotte a 800°C cambiando le concentrazioni iniziali dei reagenti: nelle prime due colonne abbiamo la concentrazione molare dei reagenti all'inizio della reazione, nella terza la velocità iniziale di variazione della pressione (in torr • min^{-1}).

Nelle prime tre esperienze la concentrazione iniziale di NO viene mantenuta costante, mentre viene variata quella di H_2. Osservando i dati in tabella si nota che, aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione iniziale di H_2, la velocità iniziale di reazione risulta anch'essa aumentata di 2 o 3 volte, rispettivamente. Ciò

significa che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di H_2. Analogamente, i risultati ottenuti nelle altre tre esperienze indicano che, tenendo fissa la concentrazione iniziale di H_2, aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione di NO, la velocità di reazione aumenta di 4 o 9 volte, rispettivamente. La velocità di reazione in questo caso risulta direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione di NO. Si può quindi concludere che la velocità iniziale di reazione è proporzionale alla concentrazione di H_2 e al quadrato della concentrazione iniziale di NO e si può scrivere la legge cinetica della reazione studiata come:

$$P = c_3 \bullet e^{-\Delta H_{cv}/RT}$$

Si può notare che la reazione è del terzo ordine; essa è di primo ordine rispetto all'idrogeno e di secondo ordine rispetto al monossido di azoto.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.4 Legge cinetica integrata: reazioni del primo ordine

Per poter determinare la velocità istantanea di una reazione è necessario poter apprezzare sperimentalmente con una buona precisione, piccole variazioni di concentrazione dei reagenti in piccoli intervalli di tempo. Questo non sempre è possibile e quindi si ricorre ad un metodo in cui si utilizzano le misure sperimentali della concentrazione delle specie in funzione del tempo di reazione per determinare la legge cinetica.
Prendiamo come esempio una semplice reazione generica che avviene in un sistema chiuso a volume costante:

$$\pi = MRT$$

in cui una mole di A si trasforma in una mole di B. La concentrazione di A diminuisce nel tempo, e quindi la velocità istantanea di reazione di A è definita come:

$$C = \frac{\delta Q}{dt}$$

Si noti che poiché A è un reagente che viene consumato dalla reazione, d[A]/dt è un termine negativo e quindi anche v_A è negativo. Ipotizzando una legge cinetica in cui la velocità istantanea di reazione dipenda linearmente dalla concentrazione istantanea del reagente A, si potrà scrivere:

$$v = k[A]$$

La velocità istantanea di reazione (quantità positiva) coincide per questo sistema con la velocità istantanea di reazione di A (quantità negativa). Si può quindi scrivere la seguente identità:

$$v = -v_A$$

Sostituendo in questa ultima espressione d[A]/dt al posto di v_A e k[A] al posto di v, si ottiene:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

ovvero:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Integrando tra la concentrazione $[A]_0$ al tempo t = 0, e la concentrazione [A] al generico istante t, si ha:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_o = \ln \frac{[A]}{[A]_o} = -kt$$

$$[A] = [A]_o e^{-kt}$$

L'ultima espressione indica che la concentrazione della specie reagente diminuisce esponenzialmente con il tempo.
Se si riporta in un diagramma cartesiano (Figura 14.2) il logaritmo naturale della concentrazione del reagente in ordinata ed il tempo

in ascissa, si ottiene una retta di pendenza –k ed intercetta $\ln[A]_0$ sull'asse delle ordinate.
Un esempio di reazione che procede secondo il meccanismo sopra descritto è la decomposizione del pentossido di diazoto in soluzione di tetracloruro di carbonio (CCl_4) a 30°C:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_{2\,(g)}$$

Nell'Inserto 14.1 è illustrato come si può determinare sperimentalmente il valore di k per questa reazione, verificando inoltre che la legge cinetica seguita è del primo ordine.

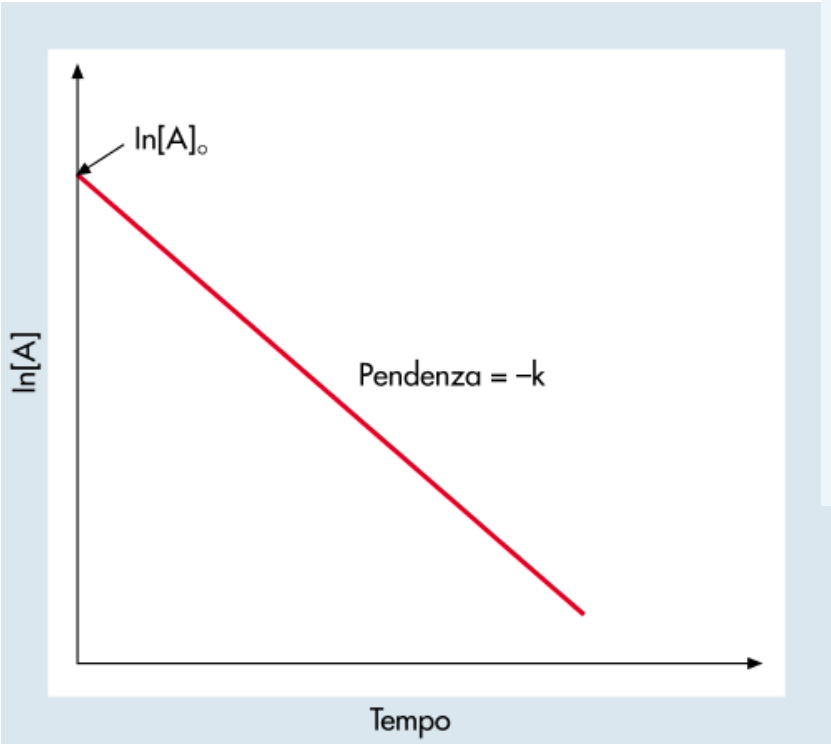


FIGURA 14.2 Grafico che rappresenta il logaritmo naturale della concentrazione di A in funzione del tempo nelle reazioni di primo ordine.

INSERTO 14.1 Determinazione sperimentale della costante di velocità specifica

Consideriamo la reazione $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + {}^1/_2O_2$ che facciamo avvenire in CCl_4 (un liquido) a 30°C; sia N_2O_5 che NO_2 sono molto solubili in CCl_4 e restano in soluzione nel corso della reazione, mentre l'ossigeno passa in fase gassosa essendo pochissimo solubile in CCl_4. Il volume dell'ossigeno che si sviluppa durante la reazione può essere misurato in una buretta collegata al recipiente in cui avviene la reazione, come mostrato in Figura 14.3. Il progredire della reazione può essere seguito misurando la quantità di ossigeno che si sviluppa. Quando la reazione va a completezza, il volume V_f dell'ossigeno sviluppato risulta proporzionale al numero di moli iniziali di N_2O_5, e quindi anche alla sua concentrazione iniziale, $[N_2O_5]_0$. Il volume V_t di ossigeno misurato ad un generico istante t è invece proporzionale al numero di moli decomposte fino a quel momento, cioè a $[N_2O_5]_0 - [N_2O_5]$ (dove $[N_2O_5]$ è la concentrazione di N_2O_5 all'istante t). Da ciò segue che $[N_2O_5]$ è proporzionale a $V_f - V_t$. Se la reazione procede con una cinetica di primo ordine, allora è valida la seguente espressione:

$$\frac{ln[N_2O_5]_o}{ln[N_2O_5]} = k \bullet t$$

da cui si può ricavare k, dopo avere sostituito $[N_2O_5]_0$ e $[N_2O_5]$ con V_f e con $V_f - V_t$, rispettivamente:

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{V_f}{V_f - V_t}$$

Se si riporta $ln[N_2O_5]$ in funzione di t si ottiene una retta (Figura 14.4), indicando che i dati sperimentali ottenuti per la reazione ben si accordano con una legge cinetica del primo ordine.

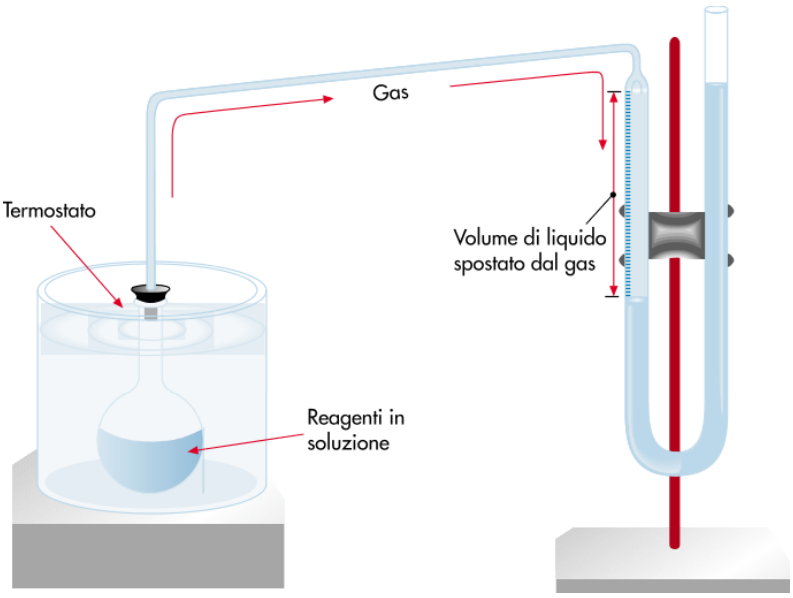


FIGURA 14.3 Raffigurazione dell'apparato sperimentale che può essere usato per misurare volumi di gas sviluppati nel corso di una reazione.

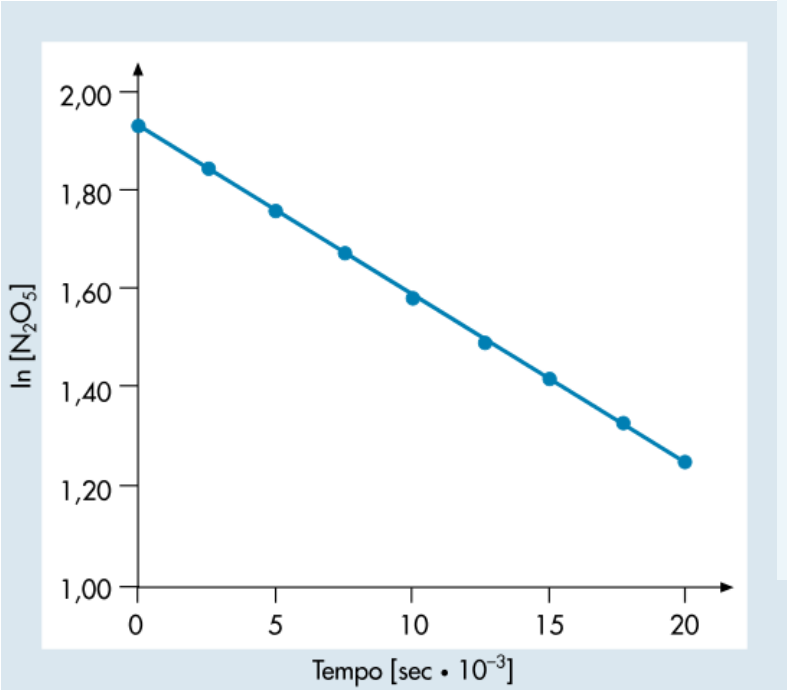


FIGURA 14.4 Grafico ottenuto utilizzando i risultati sperimentali ricavati per la reazione: $N_2O_5 \rightarrow$

Consideriamo adesso un particolare valore del tempo di reazione tale che la concentrazione iniziale di A si dimezzi, diventi cioè eguale ad $[A]_0/2$. Il tempo necessario perché ciò avvenga viene detto **tempo di dimezzamento**, $t_{1/2}$.
Per una reazione con una cinetica di primo ordine, se si sostituisce $[A]_0/2$ al posto di [A] nell'espressione $\ln[A]/[A]_0 = -kt$, si ottiene:

$$\ln \frac{[A]_o/2}{[A]_o} = -kt_{1/2}$$

Semplificando si ha:

$$v_c = c_2 \bullet P$$

da cui:

$$C = \frac{\delta Q}{dt}$$

Si può notare che in una reazione del primo ordine il tempo necessario per dimezzare la concentrazione del reagente A non dipende dalla sua concentrazione iniziale.
Un esempio di reazione del primo ordine è il decadimento di nuclidi radioattivi come ad esempio il $^{14}{}_{6}C$ (vedi Capitolo 18). In questi casi il tempo di dimezzamento è una grandezza utilissima perché permette di confrontare l'attività di diversi nuclidi. Esistono nuclidi radioattivi che hanno tempi di dimezzamento di millenni, altri di pochi secondi.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.5 Reazioni del secondo ordine

Una reazione si dice del secondo ordine se la velocità con la quale essa avviene è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione del reagente (nel caso di un solo reagente) o al prodotto delle concentrazioni dei reagenti (nel caso di due reagenti). Consideriamo ad esempio la reazione:

$$Q_P = Q_V + \Delta n \bullet RT$$

La legge cinetica di questa reazione, determinata per via sperimentale, è la seguente:

$$v_{HI} = -\frac{d\,[HI]}{dt} = k\,[HI]^2$$

ovvero:

$$-\frac{d\,[HI]}{[HI]^2} = k\,dt$$

Integrando questa equazione tra la concentrazione al tempo t = 0, $[HI]_0$, e quella al generico istante t, [HI], si ha:

$$\frac{1}{[HI]} - \frac{1}{[HI]_o} = k(t - 0) = kt$$

Diagrammando 1/[HI] in funzione di t si ottiene una retta di pendenza k ed intercetta $1/[HI]_0$ (Figura 14.5).

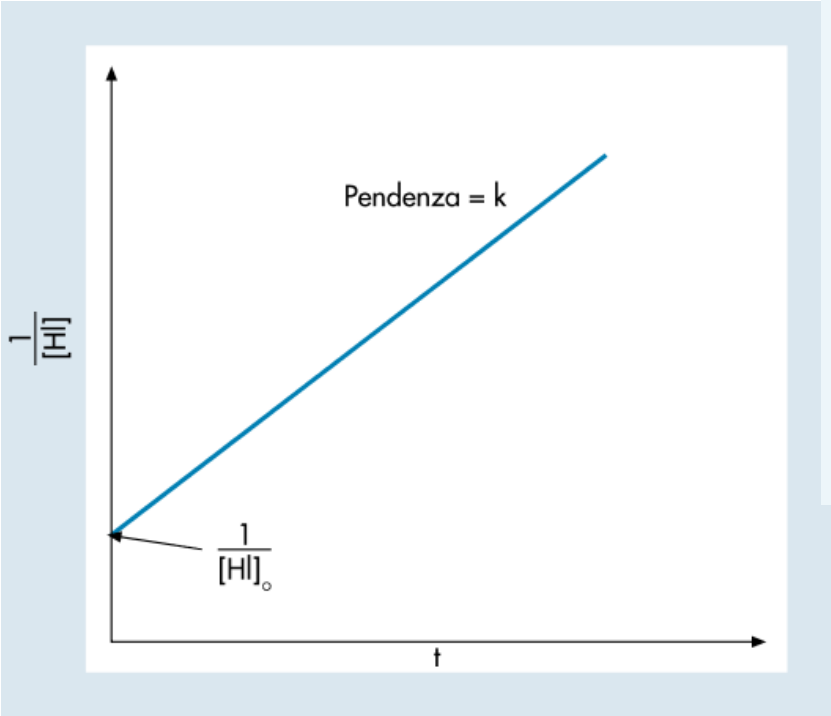


FIGURA 14.5 Grafico che rappresenta l'inverso della concentrazione di HI in funzione del tempo in una reazione di secondo ordine.

Ora consideriamo la reazione inversa della precedente come esempio di reazione del secondo ordine in cui i reagenti sono due:

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$$

La legge cinetica di questa reazione, determinata per via sperimentale, è:

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = k\,[H_2]\,[I_2]$$

Se $[H_2] = [I_2] = y$, in cui y indica il valore comune di queste concentrazioni, la legge cinetica si può scrivere:

$$-\frac{dy}{dt} = ky^2$$

Analogamente all'esempio precedente, diagrammando 1/y in funzione di t si ottiene una retta.

INSERTO 14.2 Reazioni di pseudo–primo ordine

Se nell'esempio riportato nel Paragrafo 14.5 $[H_2] \neq [I_2]$ e se in particolare $[H_2] >> [I_2]$, la concentrazione di H_2 può essere considerata costante nel corso della reazione. Si può porre quindi:

$$[I_2] = y$$

$$[H_2] = b + y$$

La legge cinetica della reazione si può scrivere:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Ma secondo l'ipotesi fatta y è trascurabile rispetto a b, e quindi possiamo usare l'approssimazione $b + y \approx b$, ottenendo cosi la seguente espressione:

$$-\frac{dy}{dt} = kyb$$

che può anche essere scritta:

$$\alpha = \frac{1}{273,15}$$

Diagrammando $\ln y = \ln[I_2]$ in funzione di t si ottiene una retta di pendenza $-kb$, ove k denota la costante di velocità della reazione e b l'eccesso di H_2 rispetto ad I_2. Dunque in presenza di un forte eccesso di H_2 rispetto ad I_2, la reazione può considerarsi approssimativamente del primo ordine (vedi Paragrafo 14.4) rispetto alla concentrazione di I_2. Si suol dire in tale circostanza che la reazione in oggetto è di pseudo–primo ordine.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.6 Reazioni di ordine zero

Si chiamano reazioni di ordine zero le reazioni la cui velocità è indipendente dalla concentrazione dei reagenti. Sebbene comportamenti di questo tipo siano piuttosto rari, sono conosciute alcune reazioni che seguono una cinetica di ordine zero come ad esempio la decomposizione di NH_3 sulla superficie di molibdeno. Quando la pressione di NH_3 raggiunge valori sufficientemente alti, la superficie del metallo sulla quale avviene la reazione è completamente ricoperta di molecole del reagente; quindi un aumento della pressione della fase gassosa, e quindi della concentrazione della specie reagente, non avrà influenza sul numero di molecole adsorbite sulla superficie del metallo, ovvero sulla velocità della reazione. Per reazioni di ordine zero si può scrivere la legge cinetica come:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

dove k è la costante specifica di velocità. Per reazioni di ordine zero, quindi, la velocità della reazione è sempre uguale a k indipendentemente dall'istante considerato, e ciò significa che la concentrazione dei reagenti e dei prodotti varia linearmente nel tempo.

Riassumendo, per dedurre l'ordine di una reazione rispetto ad un generico reagente A è sufficiente diagrammare i risultati sperimentali relativi alla sua scomparsa in funzione del tempo:

1) la reazione sarà di ordine zero se si ottiene una retta diagrammando [A] in funzione di t;

2) la reazione sarà del primo ordine se si ottiene una retta diagrammando ln[A] in funzione di t;

3) la reazione sarà del secondo ordine se si ottiene una retta diagrammando 1/[A] in funzione di t;

4) la reazione sarà di ordine n+1 se si ottiene una retta diagrammando $1/[A]^n$ in funzione di t.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.7 Reazioni fotochimiche e reazioni a catena

Le reazioni fotochimiche sono quelle reazioni in cui l'energia di attivazione viene fornita al sistema sotto forma di energia luminosa invece che di energia termica.

A secondo della reazione vengono usate radiazioni nel campo dell'ultravioletto, del visibile o dell'infrarosso. Alcune reazioni fotochimiche molto note sono la formazione nell'ambiente naturale di carboidrati da biossido di carbonio ed acqua e l'annerimento delle lastre fotografiche in presenza di luce solare.

Bisogna notare che la frazione di luce che innesca una reazione fotochimica è solo quella assorbita dal reagente che raggiunge uno stato a contenuto energetico maggiore, cioè **si eccita** e può trasformarsi in prodotto(i) o riemettere l'energia assorbita.

Molte reazioni fotochimiche sono reazioni a catena: esse avvengono quando l'interazione tra i quanti di luce e le molecole dei reagenti dà luogo a specie molto instabili (**radicali**) che innescano reazioni secondarie con altre molecole. Queste reazioni secondarie producono contemporaneamente specie stabili e radicali. Le reazioni fotochimiche sono in genere molto complesse e per esse viene definito il cosiddetto **rendimento quantico** (Φ). Questo parametro è uguale al numero di moli della specie chimica che ha reagito diviso il numero di moli dei fotoni (einstein) da essa assorbiti ad una determinata lunghezza d'onda.

È ovvio che per una reazione fotochimica a catena il rendimento quantico può essere molto più grande di 1. Infatti, per ogni fotone assorbito possono reagire più molecole con le specie radicaliche formate che interagiscono senza l'intervento della luce.
Un esempio classico di reazione fotochimica a catena è l'alogenazione degli alcani per produrre alogenuri alchilici. Riportiamo come esempio il meccanismo della clorurazione del metano:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^{\bullet} \qquad \text{inizio della catena}$$
$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl \qquad \text{catena di reazioni}$$
$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} \qquad \text{" " "}$$

Le reazioni che possono interrompere la catena sono:

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$
$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$
$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$

Bisogna notare che non è sempre facile determinare la legge cinetica di queste reazioni poiché spesso le reazioni secondarie o parallele che vengono innescate dalle specie radicaliche sono numerose e gli intermedi instabili.

ESEMPIO 14.1

Determinare la velocità della seguente reazione:

$$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

partendo dalla concentrazione 0,065 M di HI, sapendo che la legge cinetica per questa reazione è: $v = k[HI]^2$ *e che la costante cinetica alla temperatura alla*

quale la reazione avviene è uguale a $k = 0{,}09 \cdot 10^{-4}\ mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$.

Per risolvere l'esercizio basta sostituire opportunamente nella legge cinetica le grandezze note:

$$v = 0{,}09 \cdot 10^{-4}\ mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1} \cdot (0{,}065\ mol \cdot l^{-1})^2 =$$
$$= 0{,}09 \cdot 10^{-4}\ mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1} \cdot 4{,}22 \cdot 10^{-3}\ mol^2 \cdot l^{-2} = 0{,}38\ mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}.$$

14.8 Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura

Si verifica sperimentalmente che la velocità di una reazione aumenta all'aumentare della temperatura e si trova che la costante di velocità k è legata alla temperatura assoluta T secondo la seguente espressione detta **legge o equazione di Arrhenius**:

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

A rappresenta una costante caratteristica della reazione che tiene conto, fra l'altro, dei contributi entropici, E_a viene chiamata **energia di attivazione** ed R è la costante universale dei gas perfetti.

Utilizzando i logaritmi decimali, la legge di Arrhenius si può esprimere nella forma seguente:

$$Q_{rev} = W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Questa relazione indica che diagrammando log k in funzione di 1/T si ottiene una retta la cui pendenza è uguale a $-E_a/2{,}303R$ (Figura 14.6).

Bisogna notare che poiché nell'equazione di Arrhenius la dipendenza di k da T è esponenziale, k aumenta molto anche per piccoli aumenti di T.

L'equazione di Arrhenius alla temperatura T_1 diventa:

$$\log k_1 = \log A - E_a/2{,}303RT_1$$

e alla temperatura T_2 (poniamo, ad esempio, $T_2 > T_1$) si ha:

$$\log k_1 = \log A - E_a/2{,}303RT_1$$

Sottraendo dalla prima espressione la seconda si ha:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

che è un altro modo di presentare l'equazione di Arrhenius.

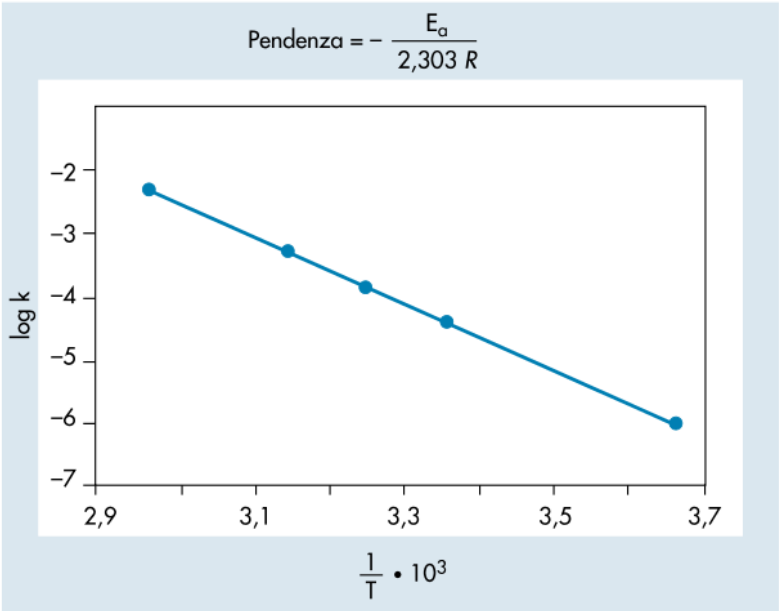


FIGURA 14.6 Grafico di log k in funzione di 1/T secondo l'equazione di Arrhenius.

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.9 Equazione di Arrhenius e teoria delle collisioni

L'equazione di Arrhenius mostra chiaramente che ad una temperatura fissata il valore della costante k, e quindi della velocità della reazione, dipende fortemente dall'energia di attivazione, E_a. A parità di condizioni sperimentali, quindi, una reazione con un basso valore di E_a avverrà più velocemente di una reazione con un valore di E_a più alto.

Questa considerazione portò Arrhenius ad interpretare il processo di reazione come il risultato della collisione fra due o più molecole durante la quale alcuni legami si indeboliscono mentre altri si vanno formando. Prima della definitiva formazione dei prodotti si può ipotizzare l'esistenza di un intermedio generalmente chiamato **complesso attivato**. L'energia di attivazione può essere intesa come l'energia che una molecola reagente deve possedere affinché la collisione con altre molecole sia efficace al fine della formazione del complesso attivato. Ovviamente non tutte le molecole sono dotate di una tale energia e quindi solo una frazione degli urti tra di esse sarà efficace, porterà cioè alla formazione del complesso attivato. La frazione di molecole che hanno energia E_a ad una data temperatura T può essere ricavata utilizzando **l'equazione di Boltzmann** (vedi Capitolo 7):

$$N_{E_a}/N_t = g \cdot e^{-E_a/RT}$$

dove N_t è il numero totale di molecole per unità di volume, N_{Ea} il numero di molecole per unità di volume aventi energia E_a e g un fattore chiamato entropico.
Da quanto detto prima risulta lecito supporre che la velocità di reazione sia proporzionale alla concentrazione delle molecole dotate di energia E_a.
Possiamo quindi scrivere:

$$\text{velocità} = \text{cost} \bullet N_{E_a}$$

Ricavando N_{Ea} dall'equazione di Boltzmann e sostituendo si ha:

$$\text{velocità} = \text{cost} \bullet g \bullet e^{-E_a/RT} \bullet N_t = A \bullet e^{-E_a/RT} \bullet N_t$$

Notiamo che il fattore entropico g è stato inglobato in una nuova costante indicata con A ed essendo N_t la concentrazione dei reagenti, l'equazione si può scrivere come:

$$22.414\ ml : 6{,}02 \bullet 10^{23} = 1\ ml : x$$

Ricordando che per una reazione del primo ordine:

$$x + 3 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

combinando le due ultime equazioni si ottiene la legge di Arrhenius:

$$k = A \bullet e^{-E_a/RT}$$

La teoria delle collisioni, quindi, permette di giungere alle stesse conclusioni cui era giunto Arrhenius per via sperimentale e può essere generalizzata per tutti i tipi di reazione. Nell'ambito di questa teoria però, il fattore preesponenziale A acquista un

significato fisico profondo poiché esprime sia la frequenza delle collisioni tra le molecole reagenti (che è quindi, in alcuni casi semplici, calcolabile per via non sperimentale), sia l'entropia dello stato attivato (entropia di attivazione). La velocità di una reazione può essere considerata inoltre proporzionale al numero di collisioni efficaci tra le specie reagenti.
Nell'Inserto 14.3 è mostrato come si può ricavare la legge cinetica mediante considerazioni basate sul numero di urti possibili tra molecole reagenti.

INSERTO 14.3 Determinazione della legge cinetica mediante la teoria degli urti

Consideriamo una generica reazione elementare 2A + B → C che prevede l'urto contemporaneo di tre molecole. Indicando con n_A ed n_B il numero di molecole A e B messe a reagire, dimostreremo che la relazione da usare per ottenere il numero di collisioni possibili è la seguente:

$$numero\ totale\ di\ collisioni = \frac{n_A(n_A - 1) \cdot n_B}{2!}$$

Nel caso in cui si siano messe a reagire 4 molecole di A con 1 molecola di B, il numero totale di collisioni sarà uguale a:

$$\frac{4(4-1) \cdot 1}{2 \cdot 1} = 6$$

Per dimostrare in modo semplice la validità di questa relazione consideriamo il numero di combinazioni che possono aversi quando due molecole di A collidono con una molecola di B contemporaneamente per dare origine ad un urto e quindi potenzialmente ad un atto reattivo (infatti bisogna notare che la reazione elementare prevede un rapporto 2:1 tra A e B). Le combinazioni possono essere solo sei e sono qui elencate, differenziando le quattro molecole A con i pedici 1, 2, 3 e 4 (A_1, A_2, A_3 e A_4):

$$\Delta G_{sol} = n_a \Delta G_A + n_b \Delta G_B = RT(n_a \ln X_a + n_b \ln X_b)$$

Dalla relazione riportata sopra si è ricavato direttamente questo numero sostituendo i valori $n_A = 4$ ed $n_B = 1$. Nel caso inoltre di $n_A = 4$ ed $n_B = 2$, le collisioni possibili saranno 12 e nel caso più generale in cui $n_A >> 1$ l'espressione del numero totale di collisioni si può scrivere come:

$$numero\ totale\ di\ collisioni = \frac{n_A^{\ 2} \bullet n_B}{2!}$$

Essendo la velocità di reazione direttamente proporzionale al numero totale di collisioni divise per il volume in cui avviene la reazione, si può scrivere:

$$v = costante \bullet \frac{numero\ totale\ di\ collisioni}{volume\ di\ reazione} = costante \bullet \frac{[A]^2\ [B]}{2!} = k\ [A]^2\ [B]$$

In quest'ultima espressione k rappresenta la velocità specifica di reazione che ingloba 2! ed un termine che tiene conto della frazione di **collisioni efficaci**. *Bisogna infatti ricordare che un urto dà origine ad un atto reattivo solo se esso è efficace, cioè se l'energia sviluppata è sufficiente per formare il complesso attivato.*

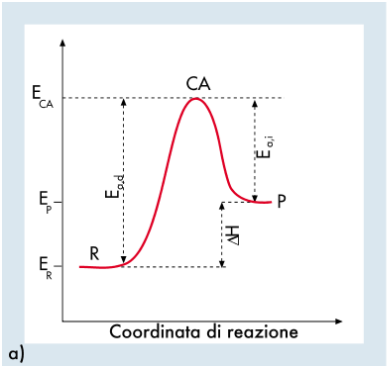
Abbiamo detto che lo stato attivato delle molecole reagenti può essere considerato un complesso in cui i legami non sono ben definiti come nelle molecole reagenti o nei prodotti. Durante la reazione, infatti, i legami dei reagenti si vanno via via indebolendo e nuovi legami si vanno formando.
Consideriamo ad esempio la reazione:

$$H{-}H + I{-}I \longrightarrow 2\ H{-}I$$

che, come è stato dimostrato sperimentalmente, può essere considerata elementare.
Quando due molecole dotate di energia E_a urtano tra di loro, si forma un complesso attivato, CA, (la cui energia è molto elevata)

del tipo illustrato nella figura seguente, dove le linee tratteggiate indicano la natura indefinita dei legami:

Se riportiamo in un diagramma l'energia potenziale in funzione della coordinata di reazione (che rappresenta qualitativamente l'avanzamento della reazione) per una generica reazione elementare R → P otterremo la Figura 14.7.
Si osserva che, perché R si trasformi in P, le particelle devono prima formare il complesso attivato CA, che si trova ad energia più alta (E_{CA}) sia di R che di P. $E_{a,d}$ rappresenta l'energia di attivazione della reazione diretta, $E_{a,i}$ l'energia rilasciata dal complesso nella formazione dei prodotti (che può anche essere considerata l'energia di attivazione della reazione inversa) e la differenza di energia fra i reagenti ed i prodotti corrisponde alla variazione dell'entalpia della reazione, ΔH. In corrispondenza del complesso attivato c'è un massimo di energia che può essere considerato come la **barriera di potenziale** che le molecole reagenti devono superare per dare origine ai prodotti.



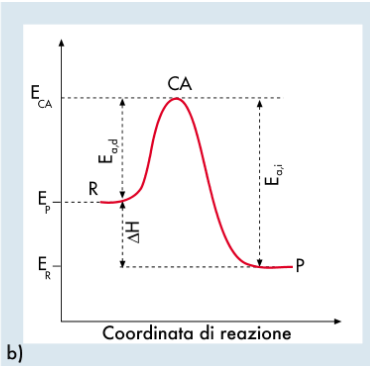


FIGURA 14.7 Raffigurazione delle posizioni energetiche per la generica reazione R → P. CA rappresent

La teoria delle collisioni prevede che all'aumentare della temperatura l'energia cinetica delle specie reagenti (e quindi la frazione di urti efficaci) aumenti. Il numero delle particelle che riescono a superare la barriera di energia potenziale dovuta alla formazione del complesso attivato (e a trasformarsi in prodotti), di conseguenza, sarà tanto più alto quanto più elevata è la temperatura di reazione. Da ciò deriva che la costante di velocità cresce sempre all'aumentare della temperatura.
Da un punto vista termodinamico si può notare che la reazione R → P è endotermica ($\Delta H > 0$) nel caso della Figura 14.7a, mentre è esotermica ($\Delta H < 0$) nel caso della Figura 14.7b.

ESEMPIO 14.2

Qual è l'energia di attivazione della seguente reazione:

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

sapendo che le costanti cinetiche a 673 K e a 703 K sono uguali a 7,9 e 18 $mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$, rispettivamente?

L'energia di attivazione, E_a, si può ricavare dall'equazione di Arrhenius sostituendo i valori di k_1, k_2, T_1 e T_2:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log \frac{7{,}9\ mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}}{18\ mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}} = -\frac{E_a}{2{,}303 \cdot 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{673\ K} - \frac{1}{703\ K}\right)$$

$$E_a = \frac{0{,}35 \cdot 19{,}14\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}{6{,}34 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}} = 1 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

14.10 Catalisi e catalizzatori

J. J. Berzelius
(1779-1848)

Il termine catalisi è stato coniato nel 1836 da J. J. Berzelius per indicare il fenomeno di un aumento della resa dei prodotti ottenuti in una reazione chimica in presenza di una sostanza, detta **catalizzatore**, che non subiva modificazioni apparenti. Fu però W. Ostwald nel 1895 a spiegare correttamente che la presenza del catalizzatore (anche in piccole quantità) ha soltanto l'effetto di aumentare la velocità di una reazione. Bisogna però notare che esistono anche delle sostanze, dette **catalizzatori negativi** o **inibitori**, la cui presenza determina una diminuzione della velocità di una reazione (in realtà il loro ruolo è quello di interagire con un altro catalizzatore presente nel sistema di reazione annullandone l'azione.) Moltissime sono le reazioni chimiche catalizzate: la reazione tra idrogeno ed ossigeno per dare acqua, ad esempio, viene catalizzata da platino finemente suddiviso; la presenza di urea, $CO(NH_2)_2$, o di fosfati, invece, inibisce la velocità di decomposizione del perossido di idrogeno perché probabilmente, reagendo con piccole quantità di ioni Fe^{3+} presenti nel sistema, impedisce a questi di esercitare la loro azione catalitica. Esistono catalizzatori che influenzano anche la configurazione spaziale delle molecole prodotte. Tra questi sono molto importanti quelli studiati da G. Natta, premio Nobel nel 1963 (Paragrafo 20.5).

Il catalizzatore non entra nell'equazione stechiometrica, non altera la termodinamica del processo globale e non esercita alcuna influenza sull'equilibrio della reazione. Esso influenza solo la velocità di raggiungimento dell'equilibrio o della conversione totale nel caso di reazioni che procedano fino a totale scomparsa dei reagenti. La sua presenza permette una via alternativa e più veloce alla reazione, e cioè un nuovo meccanismo ad energia di attivazione inferiore come si evidenzia in Figura 14.8.

Giulio Natta
1903-1979

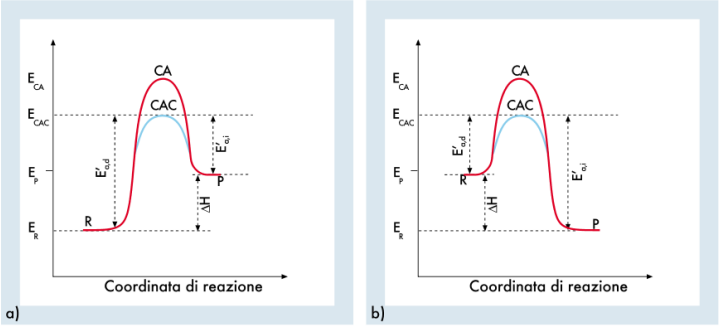
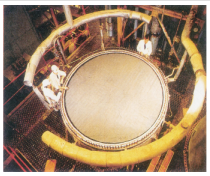


FIGURA 14.8 Raffigurazione delle posizioni energetiche per la generica reazione R → P in presenza di

Il reagente può formare con il catalizzatore un complesso attivato con un contenuto energetico inferiore a quello previsto per la stessa reazione non catalizzata. L'esistenza di composti intermedi, che scompaiono alla fine della reazione perché si evolvono nei prodotti o riformano i reagenti, era già stata ipotizzata nel secolo scorso, ma la loro natura labile, che permetteva il ripristino del catalizzatore, ne rendeva difficile l'identificazione.

Inoltre, l'identificazione di intermedi non è sufficiente a dimostrare un loro ruolo nel processo cinetico, che potrebbe dipendere da



composti molto reattivi la cui concentrazione stazionaria non è rilevabile sperimentalmente. Grazie all'avanzamento delle conoscenze chimiche ed al perfezionamento di molte tecniche strumentali che permettono di seguire l'evoluzione della reazione nell'ambiente stesso in cui essa avviene, è oggi possibile razionalizzare molti fenomeni catalitici.

Il catalizzatore al platino-rodio a forma di retina a maglie molto fitte usato per l'ossidazione dell'ammoniaca nella produzione dell'acido nitrico.

Si possono distinguere tre tipi di catalisi:

a) **catalisi omogenea** se catalizzatore e reagenti appartengono alla stessa fase;

b) **catalisi eterogenea** se catalizzatore e reagenti appartengono a fasi diverse, e particolare importanza ha il caso di un catalizzatore solido con reagenti in fase fluida (gassosa o liquida);

c) **catalisi enzimatica** se il catalizzatore è un enzima che è una molecola strutturalmente complessa che catalizza reazioni di interesse biologico.

14.10.1 Catalisi omogenea

Esaminiamo come esempio di catalisi omogenea la seguente reazione in fase gassosa:

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

Essa è molto lenta in assenza di catalizzatori, ma in presenza di ossido di azoto, NO, che funge da catalizzatore, essa avviene velocemente nei seguenti stadi:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad \text{(a)}$$

$$2\,SO_2 + 2\,NO_2 \longrightarrow 2\,SO_3 + 2\,NO \qquad \text{(b)}$$

Sommando le reazioni (a) e (b), dopo avere eliminato il prodotto intermedio NO_2, otteniamo:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad e \qquad \Delta V = V_2 - V_1$$

L'ossido di azoto si trova inalterato all'inizio e alla fine della reazione, quindi possiamo ometterlo nella reazione globale, ottenendo cosi:

$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3$$

Quest'ultima reazione è formalmente uguale a quella in assenza di catalizzatore, ma essa avviene più velocemente perché il suo decorso prevede due stadi veloci.

14.10.2 Catalisi eterogenea

La catalisi eterogenea ha ricevuto una attenzione maggiore rispetto a quella omogenea per la sua importanza sia da un punto di vista industriale (vedi Inserto 14.4) sia da un punto di vista scientifico. Molti sono infatti i fenomeni fisici e chimici che avvengono sulla superficie dei catalizzatori. Bisogna tener presente che gli atomi o gli ioni (indicati in seguito per semplicità atomi) che si trovano sulla superfice di un solido (in analogia alle molecole sulla superficie di un liquido, Paragrafo 11.1) sono in uno stato intrinsecamente diverso rispetto a quelli esistenti all'interno. Ciò provoca una particolare reattività della superficie nei confronti di molecole, atomi o ioni esterni (per semplicità indicati in seguito specie). Si è sviluppato quindi un ramo della chimica che si interessa principalmente di questo tipo di interazioni e che è chiamata Chimica delle Superfici.

In generale il processo mediante il quale avviene una reazione catalitica eterogenea può essere suddiviso in cinque stadi principali in serie:

(a) diffusione dei reagenti dalla fase fluida verso la superfice solida del catalizzatore;

(b) adsorbimento di uno o piu reagenti;

(c) reazioni sulla superficie che coinvolgono almeno una specie adsorbita;

(d) desorbimento dei prodotti dalla superficie;

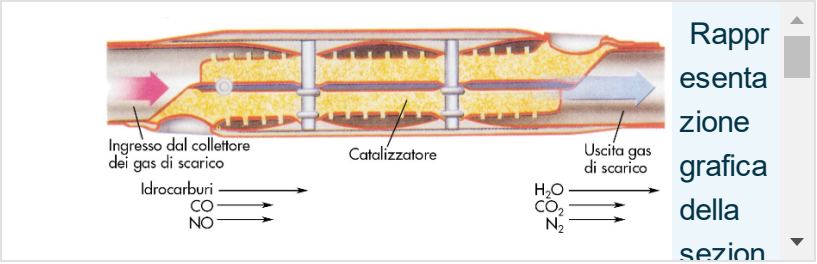
(e) diffusione dei prodotti dalla superficie solida verso il fluido.

I processi (b), (c) e (d), che riguardano l'interazione tra le specie e la superficie, sono quelli che interessano più da vicino la chimica–fisica delle superfici. L'atomo o gli atomi della superficie direttamente coinvolti nell'interazione con la specie che viene adsorbita costituiscono il **sito o centro** di adsorbimento. Uno dei problemi fondamentali è l'individuazione dei siti di adsorbimento ed in particolare di quelli che intervengono nel processo catalitico e che vengono chiamati **siti o centri attivi**.

INSERTO 14.4 Alcuni esempi applicativi della catalisi eterogenea

I catalizzatori eterogenei vengono utilizzati in molti processi industriali. L'industria del petrolio in particolare fa uso di questo tipo di catalizzatori per produrre combustibili ed oli. Per esempio, il "cracking catalitico" è un processo industriale che permette di ottenere degli idrocarburi a basso peso molecolare (usati come componenti nelle benzine) partendo da molecole ad alto peso molecolare. Inoltre è diventato molto importante in questi ultimi anni equipaggiare gli autoveicoli con marmitte catalitiche o convertitori catalitici *che permettono la trasformazione di sostanze pericolose presenti nei fumi degli scarichi in molecole innocue. Gli inquinanti più abbondanti e pericolosi nei motori a scoppio sono il monossido di carbonio, il monossido di azoto e gli idrocarburi*

incombusti. Nelle marmitte catalitiche avvengono simultaneamente reazioni di ossidazione e di riduzione a temperature relativamente basse.



Rappresentazione grafica della sezion

Marmitta catalitica

*Il monossido di carbonio viene ossidato a biossido di carbonio, gli idrocarburi vengono ossidati ad acqua e biossido di carbonio ed infine il monossido di azoto viene trasformato in N_2 e O_2. Il catalizzatore che assolve a questa duplice funzione è di solito una combinazione di due metalli nobili, come ad esempio il platino ed il rodio posti (***supportati***) su dell'allumina (Al_2O_3) ad alta area superficiale. Il primo metallo catalizza l'ossidazione, il secondo la riduzione, mentre la presenza dell'allumina come supporto è utile per poter avere a disposizione dei gas reagenti una maggiore superficie di adsorbimento, cioè un maggior numero di siti attivi. Le benzine utilizzate per gli autoveicoli con marmitta catalitica, però, non devono contenere alcuni metalli, come ad esempio il piombo che è presente nelle normali benzine, poiché essi* **avvelenerebbero** *il catalizzatore occupando i suoi siti attivi e impedendo l'adsorbimento dei gas inquinanti.*

Si dice che una specie chimica si adsorbe su un'altra se essa si concentra sulla superficie di quest'ultima; nel seguito supporremo che la specie adsorbita sia allo stato gassoso e la specie adsorbente sia allo stato solido. Se l'energia associata al fenomeno dell'adsorbimento (calore di adsorbimento) è sufficientemente elevata (almeno 40.000 J • mol^{-1}), la specie che si adsorbe (adsorbato) instaura con l'adsorbente delle interazioni la cui forza è simile a quella dei legami chimici covalenti e si parla in questo caso di **chemisorbimento**; se invece l'energia di adsorbimento

non è sufficientemente grande (di solito inferiore a 17.000 J • mol^{-1}), si sviluppano tra la specie adsorbente e la specie adsorbita interazioni intermolecolari di natura specifica che sono più deboli di quelle tipiche dei legami chimici, e si parla in questo secondo caso di **adsorbimento fisico** (vedi Inserto 14.5).

Supponiamo adesso che una specie gassosa si adsorba spontaneamente su una specie solida. A tale processo è associata una variazione negativa di ΔG.

Inoltre l'entropia della specie gassosa diminuisce quando essa viene adsorbita e ciò si spiega qualitativamente osservando che nel fenomeno dell'adsorbimento il disordine molecolare diminuisce. Dunque anche $\Delta S < 0$, e dall'equazione di Gibbs–Helmoltz $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ si ricava:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$$

La conclusione è che generalmente l'adsorbimento è esotermico, e come tale viene favorito alle basse temperature.

Esaminiamo ora il meccanismo d'azione di un catalizzatore solido in una reazione in fase gassosa. I reagenti si adsorbono sui centri attivi del catalizzatore, che si trovano in corrispondenza di insaturazioni presenti a causa di difetti reticolari, e l'entità dell'adsorbimento è tanto più elevata quanto più elevato è il numero di centri attivi sulla superficie.

La velocità di reazione aumenta in presenza del catalizzatore sia perché l'adsorbimento facilita l'interazione dei reagenti producendo un aumento della loro concentrazione sulla superficie del catalizzatore, sia perché le specie reagenti formano con i centri attivi del catalizzatore dei complessi attivati a contenuto energetico minore rispetto alle specie intermedie formate nel

corso della stessa reazione non catalizzata. Bisogna notare che i prodotti della reazione formati per evoluzione dei complessi attivati, desorbendo dal catalizzatore lasciano i centri attivi liberi per l'adsorbimento di altre molecole reagenti.

Poiché l'efficienza di un catalizzatore è tanto più alta quanto maggiore è l'entità dell'adsorbimento dei reagenti sulla sua superficie, durante la sua preparazione si cerca di incrementare il numero dei centri attivi producendo artificiosamente dei difetti reticolari o ottenendo superfici di adsorbimento (aree superficiali specifiche) elevate.

Per esempio, il semielemento standard di idrogeno (vedi Capitolo 17) viene preparato facendo depositare uno strato molto sottile di platino polverulento sulla superficie liscia del platino stesso (platino platinato). In questo modo si ha un aumento notevolissimo dell'area superficiale e quindi dei siti attivi sui quali le molecole di H_2 si adsorbono.

Come abbiamo già messo in evidenza, il processo di adsorbimento è generalmente esotermico, quindi risulta favorito dalle basse temperature. Si potrebbe quindi pensare che a bassa temperatura l'adsorbimento e quindi la velocità di reazione aumentino. Dobbiamo tenere conto, però, che diminuendo la temperatura, diminuisce anche il valore della costante cinetica della reazione. Di conseguenza, a causa di questi due effetti contrastanti esiste una temperatura ottimale alla quale la velocità di reazione è massima (ovviamente in presenza di un particolare catalizzatore).

INSERTO 14.5 Relazione tra adsorbimento e attività catalitica

Nell'adsorbimento chimico o chemisorbimento si ha una modificazione profonda della struttura elettronica della specie adsorbita; si producono infatti composti superficiali per la cui formazione sono in gioco energie dell'ordine di quelle osservate nelle reazioni chimiche. Il chemisorbimento viene quindi distinto dall'adsorbimento fisico in cui si manifestano solo interazioni deboli dovute a **forze di van der Waals** *o di dispersione. L'adsorbimento fisico si verifica quando la molecola è per sua natura poco reattiva (ed es. nel caso dei gas nobili) o quando la temperatura non è sufficientemente alta perché si modifichi il legame intramolecolare. Gli aspetti energetici relativi all'adsorbimento sono stati chiariti a partire dal 1930 e sono alla base della comprensione dell'interazione tra le superfici e le specie reagenti. Lo studio di questi aspetti esula dallo scopo del presente volume. Ci limitiamo a far notare che in un processo catalitico è necessaria non solo la formazione del legame molecola–superficie, ma anche la sua continua rottura dopo che la trasformazione chimica è avvenuta. Il legame deve pertanto essere sufficientemente forte da assicurare la formazione di un composto, ma abbastanza debole da non bloccare la superficie, onde permettere un processo iterativo. Per ogni processo catalitico esiste quindi un optimum per l'energia di legame superficie–specie adsorbita. Inoltre, i complessi superficiali possono subire evoluzioni differenti, dando luogo così a prodotti differenti. La ragione di questo risiede nella intrinseca eterogeneità della superficie con la conseguente presenza su di essa di siti attivi di natura diversa. La presenza quindi di siti diversi su una stessa superficie rende diverse le specie chimiche adsorbite che di conseguenza possono formare prodotti diversi. Se uno solo dei diversi processi termodinamicamente possibili avviene, allora si parla di elevata* selettività *del catalizzatore. È impossibile formulare una teoria che possa prevedere a priori l'andamento di una reazione catalitica; d'altra parte, eccessive schematizzazioni e semplificazioni trascurano spesso alcune delle caratteristiche che poi risultano essenziali per i processi di adsorbimento e di catalisi.*

14.10.3 Catalisi enzimatica

Alcune reazioni chimiche, che rivestono una grande importanza nei processi biologici, avvengono in presenza di catalizzatori biologici di natura proteica detti **enzimi** [dal greco ε'ν (dentro), ζu'μη (fermento)]. La nomenclatura degli enzimi è riportata nell'Inserto 14.6. Molte delle considerazioni generali fatte in

merito alla catalisi valgono anche per la catalisi enzimatica. Gli enzimi si caratterizzano, rispetto ai catalizzatori inorganici, per una maggiore specificità sia nei riguardi del **substrato** (**specificità di substrato**) sia nei riguardi del **meccanismo di reazione** secondo il quale si sviluppa la loro azione catalitica (**specificità di azione**).

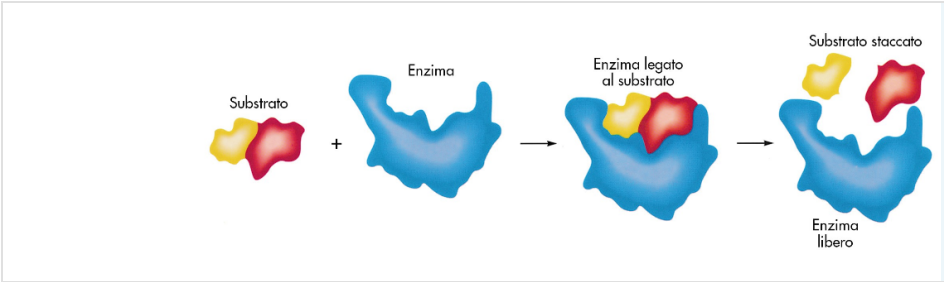


FIGURA 14.9 Legame di un substrato con un enzima e

Un certo enzima ha un'alta specificità di substrato se esso può agire solo su di un particolare substrato. Tale specificità è determinata dalla configurazione strutturale del centro attivo dell'enzima, che rappresenta il punto in cui si forma il legame con il substrato e si sviluppa l'azione catalitica (Figura 14.9).
Dire che un enzima ha un'alta specificità di azione, invece, equivale a dire che la modificazione strutturale che avviene quando l'enzima si lega con il substrato è caratteristica di quella particolare coppia enzima–substrato.
Lo studio cinetico delle reazioni enzimatiche presenta alcuni aspetti particolari rispetto alle altre reazioni catalitiche: ad esempio è stato verificato molto spesso che la velocità non è semplicemente proporzionale alla concentrazione delle sostanze reagenti. Gli studi sulla fermentazione del lievito fatti da A. Brown nel 1902, infatti, mostrarono che la velocità di questa reazione al di sopra di un certo valore di concentrazione dei reagenti era

indipendente dalla concentrazione dei reagenti stessi (cioè era di ordine zero), ma che al di sotto di un valore limite essa subiva una brusca diminuzione.
La teoria che attualmente spiega meglio questo comportamento è quella dell'**approssimazione di stato stazionario**.
Possiamo schematizzare una generica reazione enzimatica con i due seguenti stadi elementari:

$$E + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} EA$$

$$EA \xrightarrow{k_2} E + X$$

dove E rappresenta l'enzima, A il substrato, EA il complesso attivato formato dall'enzima e dal substrato, X il prodotto finale della reazione e k_1, k_{-1}, k_2 le costanti specifiche di velocità di tutte le reazioni considerate (k_{-1} è la costante specifica di velocità della reazione inversa che riforma E ed A a partire dal complesso attivato EA). Quando la concentrazione dell'enzima è molto più bassa di quella del substrato, l'enzima si satura di substrato cosicché si presenta interamente nella forma EA. In questo caso, anche se la concentrazione del substrato diminuisce, ciò non provoca una diminuzione della velocità di reazione.
Al contrario, quando la concentrazione del substrato è molto bassa rispetto a quella dell'enzima, molte molecole enzimatiche rimangono libere senza legarsi alle molecole di substrato. In questo caso la quantità di complesso attivato che si forma, e quindi anche la velocità di reazione, è proporzionale alla concentrazione di substrato.

Per semplicità ci riferiremo in seguito esclusivamente ad una generica reazione enzimatica che coinvolge un solo substrato e che non è sotto l'influenza di altre sostanze che potrebbero avere il ruolo di attivatori o inibitori del processo. Se si ammette che le reazioni diretta e inversa della formazione del complesso EA abbiano una velocità molto alta, la velocità della reazione globale dipende solo dalla velocità con la quale EA forma E ed X, cioè:

$$v = k_2[EA]$$

Michaelis e **Menten** formularono un'equazione di velocità sulla base delle seguenti assunzioni: a) che la seconda reazione indicata nello schema non disturbi l'equilibrio della prima; b) che la concentrazione di EA rimanga costante nel tempo.
Affinché la concentrazione di EA rimanga costante nel tempo, la sua velocità netta di formazione deve essere uguale a zero. Si può quindi scrivere la seguente equazione:

$$v_{EA} = k_1[E][A] - k_{-1}[EA] - k_2[EA] = 0$$

Nella maggior parte delle reazioni enzimatiche la concentrazione del substrato è molto più alta di quella dell'enzima, cosicché questa equazione può essere considerata valida. Se però questa condizione non è soddisfatta, lo stato stazionario non verrà raggiunto, e quindi $v_{EA} \neq 0$.
Se la concentrazione totale degli enzimi viene indicata come $[E]_0$, si avrà sempre:

$$\Psi = c_A\psi_1 + c_B\psi_2$$

Ricavando [E] e sostituendo nella equazione di sopra si ha:

$$k_1([E]_o - [EA])[A] - k_{-1}[EA] - k_2[EA] = 0$$

da cui:

$$[EA] = \frac{k_1[E]_o[A]}{k_{-1} + k_2 + k_1[A]}$$

Sostituendo questa espressione di [EA] in quella della velocità della reazione globale, si ottiene:

$$v = k_2[EA] = \frac{k_1k_2[E]_o[A]}{k_{-1} + k_2 + k_1[A]}$$

e dividendo numeratore e denominatore per k_1:

$$v = \frac{k_2[E]_o[A]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [A]} = \frac{k_2[E]_o[A]}{K_A + [A]}$$

dove $K_A = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ è nota come **costante di Michaelis**.

Dalla risoluzione matematica, piuttosto complessa, delle equazioni differenziali che descrivono la velocità di una reazione catalizzata da enzimi, risulta che d[EA] l'approssimazione di stato stazionario è accettabile non solo quando $\frac{d[EA]}{dt} = 0$, dt ma più in generale quando $d[EA]/dt \ll k_1[E]_o[A]$.

Come si vede facilmente questa disequazione è sempre verificata se [A] è opportunamente grande.

Dal momento che la concentrazione di EA non può mai essere maggiore della concentrazione iniziale di E, d[EA]/dt tende ad un massimo al crescere di [A]. È stato provato per via sperimentale che l'approssimazione di stato stazionario è soddisfacente quando $[A]/[E]_o \geq 10^3$.

INSERTO 14.6 Nomenclatura degli enzimi

Ancora oggi permane una certa confusione sulla classificazione e sulla nomenclatura degli enzimi: alcuni enzimi vengono ancora chiamati con il nome assegnato al momento della loro scoperta, mentre per altri viene utilizzata la radice del substrato o della reazione catalizzata con l'aggiunta del suffisso **–asi**.
*L'***Unione Internazionale di Biochimica** *ha proposto la seguente classificazione degli enzimi in sei categorie:*

1) **ossido–riduttasi:** *sono gli enzimi che catalizzano reazioni biologiche di ossido–riduzione e molti sono di fondamentale importanza nei processi di respirazione e di fermentazione. Di questa categoria fanno parte: le deidrogenasi, che agiscono nella deidrogenazione dei substrati ad opera di accettori diversi dall'ossigeno molecolare (es. alcool deidrogenasi), le ossidasi, che catalizzano l'ossidazione dei substrati ad opera dell'ossigeno molecolare (es. tirosinasi, citocromossidasi), ed altri enzimi come catalasi, perossidasi, ecc.;*

2) **transferasi:** *sono gli enzini che catalizzano le reazioni consistenti nel trasferimento di un particolare gruppo da un substrato ad un altro. Fanno parte di questa categoria le transaminasi, che catalizzano il trasporto di un gruppo amminico da un amminoacido ad un chetoacido, le fosforilasi, che catalizzano il trasporto di radicali fosforici dall'acido ortofosforico ai glicidi, la fosfoglucomutasi, che catalizza il trasporto di un radicale fosforico da un punto all'altro della stessa molecola, trasformando in tal modo il glicosio–1–fosfato in glicosio–6–fosfato e viceversa;*

3) **idrolasi:** *sono gli enzimi che catalizzano reazioni con l'acqua; di questa categoria fanno parte le glicosidasi, che catalizzano la reazione con acqua di oligosaccaridi e di polisaccaridi, le proteasi, che catalizzano quella delle proteine, le lipasi, che catalizzano quella di grassi neutri, le nucleasi che catalizzano quella di polinucleotidi, le fosfatasi, che catalizzano quella di esteri fosforici, la colinesterasi che catalizza quella dell'acetilcolina a colina;*

4) **liasi***: sono gli enzimi che catalizzano le reazioni in cui un gruppo viene eliminato dal substrato con formazione di un doppio legame nel substrato stesso. Esempi di liasi sono le decarbossilasi, l'aldolasi e la fumarasi;*

5) **isomerasi***: sono gli enzimi che catalizzano la trasformazione di un isomero nell'altro e viceversa. Esempi di isomerasi sono la racemasi, la fosfoglucoisomerasi e la fosfotriosoisomerasi;*

6) **ligasi o sintetasi***: sono gli enzimi che catalizzano l'unione di due molecole; le reazioni catalizzate da sintetasi sono accompagnate dalla reazione con acqua di adenosintrifosfato (ATP) o di altro composto simile. Una sintetasi è ad esempio la carbossilasi.*

Esercizi e Quesiti

14.1 Stabilire le unità della costante specifica di velocità di una reazione chimica nei seguenti casi:

a) reazione di ordine zero, quando le concentrazioni sono espresse come mol • l^{-1} ed il tempo in secondi;

b) reazione del primo ordine, quando le concentrazioni sono espresse come mol • l^{-1} ed il tempo in secondi;

c) reazione del secondo ordine, quando le concentrazioni sono espresse come mol • l^{-1} ed il tempo in secondi;

d) reazione del terzo ordine tra reagenti in fase gassosa quando la pressione parziale è espressa in mmHg ed il tempo in secondi.

14.2 Per la reazione: è valida la seguente legge cinetica:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

$v = k[NO]^2[O_2]$. Sapendo che a 25°C $k = 7 \cdot 10^9\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$, determinare la velocità di reazione quando $[NO] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol • l^{-1} e $[O_2] = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol • l^{-1}.

14.3 Calcolare il valore della velocità iniziale a T = 318 K per la seguente reazione:

$$CO + 1/2\,O_2 \longrightarrow CO_2$$

la cui costante di velocità specifica è $k = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ a T = 318 K e la cui legge cinetica è $v = k \cdot [N_2O_5]$ quando 4 g di N_2O_5 si decompongono in un contenitore di 2,0 l.

14.4 Calcolare il valore della velocità iniziale a T = 1000 K della seguente reazione:

$$SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$$

la cui costante di velocità specifica è k = 0,76 s^{-1} a T = 1000 K e la cui legge cinetica è v = k • [N_2O] quando 1 g di N_2O si decompone in un contenitore di 3 l.

14.5 Sia data la seguente reazione:

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

In una serie di esperimenti si sono ottenuti i seguenti risultati:

Esperimenti	Concentrazioni $(CH_3)_3CBr$ mol • l^{-1}	Concentrazioni OH^- mol • l^{-1}	Velocità di formazione di $(CH_3)_3COH$ mol • l^{-1}• s^{-1}
1	0,10	0,10	0,0010
2	0,20	0,10	0,0020
3	0,30	0,10	0,0030
4	0,10	0,20	0,0010
5	0,10	0,30	0,0010

Determinare la legge cinetica e la costante di velocità.

14.6 Sia data la seguente reazione:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

In una serie di esperimenti si sono ottenuti i seguenti risultati:

Esperimenti	Concentrazioni $(CH_3)_3CBr$ mol • l^{-1}	OH^- mol • l^{-1}	Velocità di formazione di $(CH_3)_3COH$ mol • l^{-1}• s^{-1}
1	0,10	0,10	0,0010
2	0,20	0,10	0,0020
3	0,30	0,10	0,0030
4	0,10	0,20	0,0010
5	0,10	0,30	0,0010

Determinare la legge cinetica e la costante di velocità.

14.7 Calcolare il tempo di dimezzamento per la reazione di decomposizione di N_2O_5 (vedi Esercizio 14.3) a 353 K, sapendo che la reazione è del primo ordine e che la costante di velocità specifica a 353 K è uguale a 0,15 s^{-1}.

14.8 Calcolare la costante di velocità specifica per una reazione del primo ordine, sapendo che il tempo di dimezzamento è uguale a 36 s.

14.9 Per una generica reazione A → B si trova che la costante di velocità a 200°C è $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-10} s^{-1}$ e a 252°C è $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-8}$ s^{-1}. Calcolare l'energia di attivazione in kJ • mol^{-1}.

14.10 Per una generica reazione A → B si trova che la costante di velocità a 300°C è $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-10}$ s^{-1} e a 400 °C è $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ s^{-1}. Calcolare l'energia di attivazione in kJ • mol^{-1}.

- Forum
- JSMol

- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15 Equilibrio chimico I

Introduzione

Fino ad ora abbiamo parlato di reazioni che vanno a completezza con la totale scomparsa dei reagenti se questi vengono fatti reagire in quantità stechiometriche. In questo capitolo verranno introdotti altri tipi di reazioni che sono dette di equilibrio e che presentano delle caratteristiche completamente diverse. Tratteremo cioè di quella particolare proprietà di alcune reazioni che va sotto il nome di **equilibrio chimico**, le cui caratteristiche principali sono simili a quelle già presentate per l'equilibrio fisico. Si è in precedenza parlato di equilibrio fisico facendo riferimento alle trasformazioni di stato ed a quelle allotropiche. L'equilibrio liquido–vapore, ad esempio, è stato descritto come una condizione particolare in cui ad una certa temperatura coesistono entrambe le fasi e le velocità di evaporazione (cioè il numero di particelle liquide che nell'unità di tempo passano in fase vapore) e di condensazione (cioè il numero di particelle di vapore che nella stessa unità di tempo passano in fase liquida) sono uguali. Mediante delle considerazioni termodinamiche si può prevedere se una reazione chimica è spontanea, non spontanea o all'equilibrio ricavando il valore di ΔG dall'equazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Se $\Delta G = 0$, il sistema è all'equilibrio e non ha alcuna tendenza ad evolversi in un

senso o nell'altro. In quest'ultimo caso $\Delta H = T\Delta S$, cioè la forza guida entalpica è uguale a quella entropica. Le reazioni che si trovano all'equilibrio sono reversibili poiché i reagenti si trasformano nei prodotti ma anche i prodotti si trasformano simultaneamente nei reagenti. È importante notare che anche nel caso degli equilibri fisici l'esistenza di un equilibrio viene determinata dal fatto che $\Delta G = 0$ e, ad esempio, nell'equilibrio liquido–vapore ad una certa temperatura le energie libere del liquido e del vapore risultano uguali.

15.1 Generalità

Abbiamo parlato in precedenza di quella particolare condizione in cui un sistema fisico può trovarsi che è stata definita **equilibrio fisico**. Riassumiamo alcune caratteristiche di un particolare equilibrio fisico, cioè l'equilibrio liquido–vapore (liquido $\rightleftarrows$ vapore):

- l'equilibrio può essere raggiunto sia a partire dalla fase liquida che da quella vapore;
- viene definita una grandezza chiamata **tensione di vapore** che si mantiene costante se la temperatura non cambia;
- la stato di equilibrio è **dinamico** ed è regolato qualitativamente dal **principio dell'equilibrio mobile** o **di Le Chatelier** e quantitativamente dalla **legge di Clausius–Clapeyron**.

Molte di queste caratteristiche si ritrovano nell'**equilibrio chimico** che si stabilisce dopo un certo tempo tra i reagenti (R) ed i prodotti (P)

La doppia feccia $\rightleftarrows$ in una reazione chimica indica

di molte reazioni chimiche e si rappresenta nel modo seguente:

$$R \rightleftarrows P$$

che la reazione è reversibile e, nell'ambito di un corso di chimica generale, sta ad indicare che la reazione deve essere studiata utilizzando i concetti relativi all'equilibrio chimico.

Bisogna notare che anche l'equilibrio chimico è **dinamico** ed il suo raggiungimento non significa che la reazione di formazione dei prodotti si sia fermata. In realtà il sistema si evolve continuamente anche se, mantenuto a temperatura costante, non mostra nel tempo variazioni delle concentrazioni o delle pressioni delle specie coinvolte. Accade cioè che i prodotti si trasformino nei reagenti in modo tale da rimpiazzare esattamente le quantità di questi che reagiscono. Nella Figura 15.1 si può osservare che, partendo da due generiche specie A e B a concentrazioni diverse che si trasformano in C e D, dopo un certo tempo (t_e) si raggiungono per tutte e quattro le specie delle concentrazioni costanti diverse da quelle iniziali. Da questo momento in poi esse non cambieranno a meno che non intervengano interferenze esterne al sistema.

Anche se il modo più corretto di interpretare gli equilibri chimici è quello di fare uso delle funzioni di stato termodinamiche, i principi dell'equilibrio chimico e le reazioni reversibili sono stati storicamente interpretati mediante studi cinetici. Quando viene raggiunto l'equilibrio, la velocità della reazione diretta (reagenti → prodotti) è uguale a quella inversa (prodotti → reagenti).

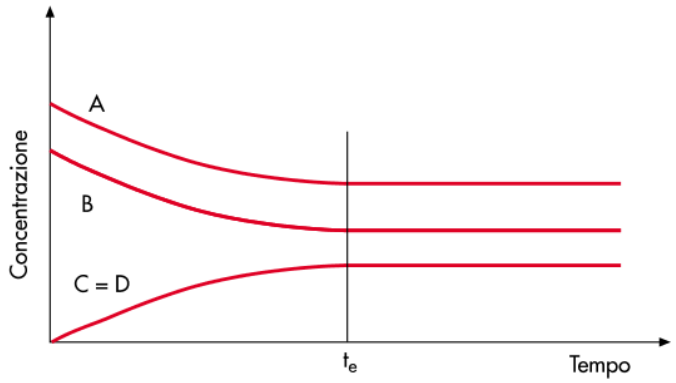


FIGURA 15.1 Rappresentazione del raggiungimento di un equilibrio chimico nel caso di una generica reazione A + B ⇄ C +

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15.2 La legge di azione di massa. La costante di equilibrio

Nei capitoli precedenti si è parlato delle reazioni chimiche e nei Capitoli 8 e 9 si è spiegato il concetto di **spontaneità** e di **non spontaneità**. Questo concetto è stato legato alla variazione di energia libera: se $\Delta G = 0$ si ha un **processo** all'equilibrio, mentre quando $\Delta G>0$ o $\Delta G<0$ si hanno rispettivamente un **processo** non spontaneo o spontaneo.

Per i processi all'equilibrio, essendo la forza guida dei prodotti (G_P) uguale a quella dei reagenti (G_R), $\Delta G = G_P - G_R = 0$, e sia i prodotti che i reagenti sono contemporaneamente presenti in concentrazioni non necessariamente uguali. Per un equilibrio fisico come quello liquido $\rightleftarrows$ vapore sono presenti due fasi e la tensione di vapore rappresenta un parametro costante a temperatura costante.

Anche nell'equilibrio chimico, se la temperatura non cambia, esiste un parametro costante che è chiamato **costante di equilibrio** e che viene indicato con il simbolo K.

Considerata la generica reazione chimica all'equilibrio:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

la costante di equilibrio viene rappresentata dalla seguente espressione:

$$\frac{ln[N_2O_5]_o}{ln[N_2O_5]} = k \bullet t$$

dove i simboli [ ] indicano le concentrazioni in mol • l^{-1}.
Questa relazione fu trovata sperimentalmente nel 1864 da due studiosi norvegesi, Guldberg e Waage, e formalizzata in una legge che è nota come **legge di azione di massa**. In generale, per una reazione generica la legge di azione di massa può essere enunciata come segue:

Il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei prodotti della reazione e quello delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei reagenti elevate ai corrispondenti coefficienti stechiometrici è costante a temperatura costante

Per una migliore comprensione di quanto detto, è utile considerare un esempio reale di reazione all'equilibrio. Si consideri, ad esempio, la reazione tra un alcool, l'alcool etilico, e un acido organico, l'acido acetico, con formazione dell'estere acetato di etile e di acqua (vedi Capitolo 20):

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Questa reazione avviene in fase liquida alla temperatura di 100°C partendo anche da concentrazioni iniziali diverse da quelle tipiche del sistema all'equilibrio. Essa procederà però in modo tale che le concentrazioni finali soddisfino sempre la relazione matematica che rappresenta la costante di equilibrio alla temperatura considerata.
In Tabella 15.1 sono riportate le concentrazioni iniziali e finali dei prodotti e dei reagenti di questa reazione per alcuni esperimenti.

Dai dati riportati si osserva che, moltiplicando le concentrazioni finali (o d'equilibrio) dei prodotti e dividendo questo prodotto per il prodotto delle concentrazioni finali (o d'equilibrio) dei reagenti, si ottiene il valore costante di 4,0.

TABELLA 15.1 Concentrazioni iniziali e finali dei reagenti e dei prodotti per la reazione tra alcool etilico ed acido acetico con formazione di acetato di etile ed acqua in cinque diversi esperimenti (1–5)

		Concentrazione iniziale in mol • l^{-1}	Concentrazione finale in mol • l^{-1}
1	acido acetico	1,00	0,33
	alcool etilico	1,00	0,33
	estere	–	0,66
	acqua	–	0,66
2	acido acetico	1,00	0,46
	alcool etilico	1,00	0,46
	estere	1,00	1,54
	acqua	–	0,54
3	acido acetico	1,00	0,66
	alcool etilico	1,00	0,66
	estere	1,00	1,33
	acqua	1,00	1,33
4	acido acetico	–	0,66
	alcool etilico	–	0,66
	estere	2,0	1,33
	acqua	2,0	1,33
5	acido acetico	–	0,09
	alcool etilico	10,0	10,09
	estere	2,0	1,91
	acqua	2,0	1,91

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15.3 La costante di equilibrio e le velocità di reazione

È possibile ricavare l'espressione della costante d'equilibrio mediante considerazioni di tipo cinetico, che sono valide però soltanto se è noto il meccanismo di reazione.

Nel precedente capitolo si è osservato che tutte le reazioni chimiche, anche le più semplici, avvengono attraverso **stadi elementari** che possono essere determinati solo sperimentalmente. Tra di essi quello o quelli più lenti determinano la velocità dell'intera reazione.

Si consideri una generica reazione elementare che avviene in fase omogenea:

$$PV = nRT$$

Si può scrivere quindi:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m \cdot R \cdot T}{mM}$$

dove v è la velocità di reazione, t il tempo, le parentesi [ ] rappresentano la concentrazione in moli/litro e k è una costante detta costante di velocità.

Se la reazione è all'equilibrio ($R \rightleftarrows P$), si possono scrivere due leggi cinetiche, una per la reazione diretta ($R \rightarrow P$) e l'altra per quella inversa ($P \rightarrow R$):

$$v_d = k_d[R]$$

$$v_i = k_i[P]$$

dove v_d e v_i rappresentano le velocità delle reazioni diretta ed inversa e k_d e k_i le rispettive costanti di velocità.
L'equilibrio chimico è caratterizzato dalla seguente condizione:

$$v_d = v_i$$

Quindi:

$$\Delta S_{\text{totale rev}} = 0$$

da cui con semplici passaggi:

$$K = \frac{[P]}{[R]} = \frac{k_d}{k_i}$$

La costante di equilibrio, K, risulta uguale al rapporto tra la costante di velocità diretta e la costante di velocità inversa

Si consideri adesso la reazione (vista nel Paragrafo 15.2) tra alcool etilico ed acido acetico. L'esperienza indica che le leggi cinetiche della reazione diretta ed inversa sono entrambe del secondo ordine e possono essere scritte nel modo seguente:

$$\Delta S_{\text{termostato rev}} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

All'equilibrio deve essere $v_d = v_i$ e cioè:

$$k_d\,[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH] = k_i\,[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]$$

ed ancora:

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]} = \frac{k_d}{k_i} = K$$

Se la costante di velocità della reazione diretta (k_d) è grande rispetto a quella della reazione inversa (k_i), la costante d'equilibrio assume un valore grande e cioè vuol dire che la reazione è spostata verso la formazione dei prodotti.
Quando k_i è maggiore di k_d, viceversa, l'equilibrio è spostato verso la formazione dei reagenti.
Inoltre la costante di equilibrio si riferisce alla reazione globale, mentre, come è stato illustrato in precedenza, la costante k di velocità si applica ad ogni singolo stadio lento della reazione. Nell'esempio illustrato, l'esperienza ha mostrato che la reazione globale coincide con lo stadio lento; questa situazione si presenta di rado.
In generale, però, la conclusione che la costante d'equilibrio è un rapporto di costanti di velocità è sempre valida anche per reazioni che avvengono in più stadi.
Bisogna solo ammettere che all'equilibrio le velocità dirette e inverse di ogni stadio sono eguali. Per esempio sia data la generica reazione:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

e si supponga di averne determinato sperimentalmente il meccanismo concludendo che essa avviene attraverso i seguenti due stadi la cui somma fornisce la reazione globale e dove Int rappresenta un prodotto intermedio:

$$\begin{array}{ll} \text{I} & A + A \rightleftharpoons C + Int \\ \text{II} & Int + B \rightleftharpoons D + A \end{array}$$

Indichiamo con v_1 e k_1 e v_2 e k_2 le velocità e le costanti di velocità dirette e inverse dello stadio I e con v_3 e k_3 e v_4 e k_4 le velocità e le costanti di velocità dirette e inverse dello stadio II.
Si possono scrivere le seguenti equazioni:

$$v_1 = k_1 [A] [A] \quad e \quad v_2 = k_2 [C] [Int]$$
$$v_3 = k_3 [Int] [B] \quad e \quad v_4 = k_4 [A] [D]$$

All'equilibrio $v_1 = v_2$, $v_3 = v_4$ e l'intermedio Int ha la stessa concentrazione nei due stadi.
Quindi valgono le seguenti due relazioni:

$$k_1 [A] [A] = k_2 [C] [Int] \qquad (15.1)$$
$$k_3 [Int] [B] = k_4 [A] [D] \qquad (15.2)$$

e dalla 15.1 si può ricavare [Int]:

$$[Int] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[A] [A]}{[C]}$$

Sostituendo [Int] nella 15.2 si ha:

$$k_3 \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[A] [A] [B]}{[C]} = k_4 [A] [D].$$

Ordinando e semplificando, si ottiene:

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} = K$$

Si può quindi concludere che l'equilibrio chimico è dinamico ed è caratterizzato, anche per le reazioni che avvengono in più stadi,

dall'eguaglianza delle velocità della reazione diretta ed inversa. Ciò significa che all'equilibrio il numero di molecole di reagenti che si trasformano in una certa unità di tempo in prodotti risulta uguale a quello di prodotti che si trasformano in reagenti. Se la temperatura viene cambiata, si stabilisce un nuovo equilibrio regolato da una diversa costante di equilibrio, ma di questo si parlerà nel seguito del capitolo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15.4 Vari modi di esprimere la costante di equilibrio: K_c e K_p

È evidente da quanto abbiamo illustrato che la costante di equilibrio si riferisce ad una reazione globale. Data una generica reazione scritta come segue:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

se la concentrazione delle varie specie è espressa in mol • l^{-1} [ ], la costante di equilibrio K viene rappresentata con il simbolo K_c, e si può scrivere:

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

Per le reazioni che avvengono in fase gassosa è possibile utilizzare le **pressioni parziali, p,** delle singole specie invece delle loro concentrazioni, ed in questo caso **la costante di equilibrio, K,** viene indicata con il simbolo $\mathbf{K_p}$.

Per la generica reazione riportata sopra, se si suppone che le specie si trovano in fase gassosa, si potrà scrivere la seguente espressione per K_p:

$$K_p = \frac{p_C{}^c \bullet p_D{}^d}{p_A{}^a \bullet p_B{}^b}$$

dove p_A^a, p_B^b, p_C^c e p_D^d rappresentano le pressioni parziali elevate ai coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti a cui esse si riferiscono.
È utile ricavare una relazione tra K_c e K_p ricordando che per le sostanze gassose che si comportano idealmente valgono le relazioni seguenti:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = M \quad \text{oppure} \quad P = \frac{n}{V} RT = M\,RT$$

dove i simboli sono quelli noti ed M rappresenta la concentrazione molare.
Tenendo presente che l'ultima relazione relativa alla pressione totale, P, è valida anche per le singole pressioni parziali delle specie gassose coinvolte nell'equilibrio, usando al posto di n, moli totali, le moli di ogni singolo componente e sostituendo nell'espressione di K_p, si ha:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \bullet \left(\frac{n_D}{V}\right)^d (RT)^c \bullet (RT)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \bullet \left(\frac{n_B}{V}\right)^b (RT)^a \bullet (RT)^b}$$

Ricordando che:

$$\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \bullet \left(\frac{n_D}{V}\right)^d \Big/ \left(\frac{n_A}{V}\right)^a \bullet \left(\frac{n_B}{V}\right)^b = K_c$$

e sostituendo nell'espressione di K_p si ha:

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

dove $\Delta n = (c + d) - (a + b)$.
È evidente che quando $\Delta n = 0$, si ha che $K_p = K_c$. Ciò si verifica quando il numero di moli dei reagenti è uguale a quello dei prodotti, come ad esempio per la reazione:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HCl$$

Consideriamo ora un altro esempio di reazione in fase gassosa con $\Delta n \neq 0$:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

L'espressione della costante d'equilibrio è la seguente:

$$-\frac{d\,[HI]}{[HI]^2} = k\ dt$$

Se la reazione si scrive in senso inverso si avrà:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

e la costante d'equilibrio deve essere scritta come segue:

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

I valori di K' e K'' sono l'uno l'inverso dell'altro:

$$K' = \frac{1}{K''}$$

La reazione di sopra può essere anche scritta moltiplicando per 2 i coefficienti stechiometrici unitari di tutti i suoi termini:

$$2\ SO_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + 2\ Cl_2$$

In questo caso la costante d'equilibrio diventa:

$$K''' = \frac{[SO_2]^2\,[Cl_2]^2}{[SO_2Cl_2]^2}$$

K''' ha un valore numericamente diverso sia da K' sia da K'', ma è legata ad esse nel modo seguente: $K''' = (K')^2$ e $K''' = 1/(K'')^2$.
Da queste considerazioni si deduce che il valore della costante di equilibrio (sia K_c che K_p) di una reazione cambia se i reagenti vengono scambiati con i prodotti. Inoltre il valore della costante di equilibrio della reazione diretta presentata come esempio è uguale a K' (che in questo caso è una K_c), non a K'''; infatti le reazioni debbono essere bilanciate sempre con i coefficienti interi più piccoli possibili.
Un altro aspetto che bisogna considerare è il fatto che non sono state indicate dimensioni per le costanti di equilibrio, sia che esse siano state espresse come K_c che come K_p. Ciò non è casuale come si vedrà nel prossimo paragrafo.

15.5 La costante d'equilibrio e le sue unità. Derivazione termodinamica

Quanto visto precedentemente sulle reazioni all'equilibrio deriv
"Legge di azione di massa" che è stata ricavata sperimentalm
possibile giungere a conclusioni analoghe applicando principi g
termodinamici, utilizzando i quali si potranno fare delle conside
importanti sul problema delle dimensioni della costante di equilibr
Consideriamo una generica reazione non necessariamente all'equil

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Per quanto è stato detto nei Capitoli 8 e 9, la variazione di energia
ΔG, è data dalla differenza tra i valori dello stato finale e di quello i
cioè dei prodotti e dei reagenti:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$$

Ricordando la relazione:

$$W = P \bullet \Delta V$$

e sostituendo E + PV al posto di H, si ha:

$$n - n\alpha = n(1 - \alpha)$$

Poiché per il I principio della Termodinamica E = Q – W, si puo
scrivere:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

dove i simboli hanno il significato noto.
Differenziando e ricordando che $\delta W_{rev} = PdV$, cioè è legato solta variazione di volume, si ha:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Semplificando, tenendo conto del II Principio della Termodinami $= \delta Q_{rev.}$) e del fatto che la temperatura viene considerata costant 0), si ha:

$$dG = VdP$$

Ricordando l'equazione generale di stato dei gas, nel caso di una sostanza, si ha:

$$3x + 6 \bullet (+1) + (-2) = 0$$

A questo punto si integra considerando come limiti di integrazi l'energia libera G e G°, dove G rappresenta l'energia libera qualsiasi generica condizione e G° quella nelle condizioni standa quanto riguarda la pressione si considerano i limiti P e P°, rappresenta la pressione generica e P° quella standard eguale ad 1 a Si ottiene quindi:

$$\int_{G^\circ}^{G} dG = RT \int_{P^\circ}^{P} dP/P$$

Risolvendo si ha:

$$\Delta V = (10 - 5)\ l = 5\ l$$

La relazione precedente, riferita ad n moli diventa:

$$H\text{–}H + I\text{–}I \longrightarrow 2\ H\text{–}I$$

Se si considera la generica reazione scritta all'inizio di questo para
ha:

$$\Delta G = (cG_C° + dG_D°) - (aG_A° + bG_B°) + (cRTln p_C/P° + dRTln p_D/P$$

$$- (aRTln p_A/P° + bRTln p_B/P°)$$

o anche:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{(p_C/P°)^c \bullet (p_D/P°)^d}{(p_A/P°)^a \bullet (p_B/P°)^b}$$

all'equilibrio essendo $\Delta G = 0$ si ha:

$$\Delta G° = -RT \ln \frac{(p_C/P°)^c \bullet (p_D/P°)^d}{(p_A/P°)^a \bullet (p_B/P°)^b}$$

e poiché a temperatura costante $\Delta G°$ è costante si ha che:

$$\frac{(p_C/P°)^c \bullet (p_D/P°)^d}{(p_A/P°)^a \bullet (p_B/P°)^b} = \text{costante} = K_p^*$$

e quindi $\Delta G° = -RTlnK_p^*$.
K_p^* rappresenta la costante termodinamica di equilibrio ed essa
essere adimensionale.
K_p^* può essere scritta anche come segue:

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]} = \frac{k_d}{k_i} = K$$

dove $\Delta n = (c+d) - (a + b)$ ha lo stesso significato visto nel pa
precedente. Abbiamo già detto che $P° = 1$ atm, quindi:

$$(1/P°)^{\Delta n} = 1 \text{ atm}^{-\Delta n}$$

Se quindi esprimiamo le pressioni parziali in atmosfere, il numerico di K_p coinciderà con quello di K_p* ma sarà dimen Precisamente K_p sarà espressa in $atm^{\Delta n}$.
Analogamente a quanto trovato per K_p* e K_p, è possibile ricava espressione per K_c* e una per K_c.
In particolare:

$$\Delta G° = -RT\ln K_c^* = -RT\ln[K_c\,(1/C°)^{\Delta n}]$$

dove K_c ha il significato già visto nel precedente paragrafo, è espr $(mol/l)^{\Delta}n$ e ha lo stesso valore numerico di K_c* che risult adimensionale (questo perché la concentrazione standard C°= 1 r ^{1}). Nel seguito verranno spesso utilizzate K_c o K_c* e K_p indifferentemente visto che i loro valori numerici coincidono qu concentrazioni vengono espresse in mol • l^{-1} e le pressioni in atm. Considerando le pressioni e le concentrazioni espresse rispettivam atmosfere e in mol • l^{-1} possiamo semplificare le relazioni vist segue:

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln\frac{p_C^{\,c}\bullet p_D^{\,d}}{p_A^{\,a}\bullet p_B^{\,b}} \qquad e$$

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln\frac{[C]^c\bullet[D]^d}{[A]^a\bullet[B]^b}$$

Se la reazione non si trova all'equilibrio, il rapporto delle press delle concentrazioni) delle specie elevate ai rispettivi coe stechiometrici rappresenta il **quoziente di reazione** che viene i generalmente con il simbolo Q. Esso coincide con la costante di eq soltanto quando la reazione si trova in condizioni di equilibrio.

In realtà nelle espressioni riportate sopra andrebbero conside posto delle pressioni e delle concentrazioni, le cosidette **attività** (p si usa il termine **fugacità**). Quando però le specie gassose co nell'equilibrio si comportano da gas ideali o le specie disci soluzione sono presenti in concentrazione così bassa che le so possono essere considerate ideali, le fugacità e le attività si p approssimare rispettivamente alle pressioni e alle concentrazioni.
La relazione che lega ΔG° a K* è molto importante perché permette previsioni sullo spostamento dell'equilibrio, indicando se esso spostato verso i reagenti o verso i prodotti. Se K*>1, ΔG°< 0 e ciò s che sono favoriti i prodotti, mentre nel caso in cui 0<K*<1, Δ risultano favoriti i reagenti. Bisogna notare che K* non può essere a zero perché ciò significherebbe un'attività nulla dei prodotti di re Un valore negativo implicherebbe che qualcuno dei rappresentanti le attività delle specie sia negativo e ciò non h significato chimico–fisico. Applicazioni numeriche di quanto de paragrafi precedenti si trovano negli Esempi 15.1–15.3.

ESEMPIO 15.1

In un esperimento si è osservato che dopo aver posto 0,100 moli di CO, 0,250 moli d 0,0250 moli di CH_3OH in un recipiente del volume di 0,500 l e aver aspettato stabilisse il seguente equilibrio:

$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

alla temperatura di 120 °C, la concentrazione finale di CH_3OH risultò essere 4,30 • 10 Calcolare la K_c dell'equilibrio alla temperatura di 120°C.
Con i dati che abbiamo a disposizione possiamo calcolare le concentrazioni iniziali d specie:
$[CO]_{in}$ = 0,100 mol / 0,500 l = 0,200 M

$[H_2]_{in}$ = 0,250 mol / 0,500 l = 0,500 M
$[CH_3OH]_{in}$ = 0,0250 mol / 0,500 l = 0,0500 M
Per calcolare il valore di K_c dobbiamo conoscere le concentrazioni delle tre
all'equilibrio. Visto che la concentrazione finale di metanolo è $4{,}30 \cdot 10^{-3}$ M e quind
piccola di quella di partenza, possiamo pensare che una certa quantità di esso si trasfo
CO e H_2. Indicando con x la variazione della concentrazione di metanolo e ricorre
seguente schema possiamo scrivere:
Concentrazione iniziale:

CO	+	$2\ H_2$	$\rightleftarrows$	CH_3OH
0,200		0,500		0,0500
0,200 + x		0,500 + 2x		0,0500 – x

Concentrazione finale di equilibrio

Il valore di *x* si può calcolare nel seguente modo:

$[CH_3OH] = 0{,}0500 - x = 4{,}30 \cdot 10^{-3}$;
$x = 0{,}0500 - 4{,}30 \cdot 10^{-3} = 0{,}0457$ M

Le concentrazioni di CO e di H_2 all'equilibrio saranno quindi:

$[CO] = 0{,}200 + x = 0{,}200 + 0{,}0457 = 0{,}246$ M
$[H_2] = 0{,}500 + 2x = 0{,}500 + 2 \cdot 0{,}0457 = 0{,}591$ M

Adesso possiamo finalmente calcolare il valore di K_c.

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO] \cdot [H_2]^2} = \frac{4{,}30 \cdot 10^{-3}}{0{,}246 \cdot (0{,}591)^2} = 5{,}00 \cdot 10^{-2}$$

ESEMPIO 15.2

Il pentacloruro di fosforo (PCl_5) si dissocia secondo il seguente equilibrio:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

In un recipiente del volume di 2,0 l vengono introdotte 4,0 moli di PCl_5 e 2,0 moli di C
temperatura di 300°C.
Calcolare le concentrazioni delle tre specie all'equilibrio sapendo che il valore di K_c è
a $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ alla temperatura di 300°C.
Se indichiamo con x la quantità di PCl_5 che reagisce avremo:

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	C
moli iniziali:	4,0		—		2
moli finali di equilibrio	4,0 – x		x		2

Le concentrazioni delle tre specie all'equilibrio, in funzione di x, saranno quindi:
$[PCl_5] = (4{,}0 - x)/2{,}0$
$[PCl_3] = x/2{,}0$
$[Cl_2] = (2{,}0 + x)/2{,}0$
e quindi K_c in funzione di x è:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{x/2{,}0 \cdot (2{,}0 + x)/2{,}0}{(4{,}0 - x)/2{,}0} = 4{,}7 \cdot 10^{-2}$$

e riarrangiando i termini si ottiene la seguente equazione di 2° grado in x:

$$x^2 + 2{,}1x - 0{,}38 = 0$$

che risolta dà come unica soluzione accettabile x = 0,17.
Le concentrazioni delle tre specie all'equilibrio saranno pertanto:
$[PCl_5] = (4{,}0 - x)/2{,}0 = (4{,}0 - 0{,}17)/2 = 1{,}9$ M
$[PCl_3] = x/2{,}0 = 0{,}17/2{,}0 = 0{,}08$ M
$[Cl_2] = (2{,}0 + x)/2{,}0 = (2{,}0 + 0{,}17)/2{,}0 = 1{,}1$ M

ESEMPIO 15.3

L'etene si dissocia ad alta temperatura secondo il seguente equilibrio:

$$C_2H_{4\,(g)} \rightleftarrows C_2H_{2\,(g)} + H_{2\,(g)}$$

In un recipiente viene posto etene alla pressione di 10 atm e alla temperatura di 1
Calcolare la pressione di H_2 all'equilibrio sapendo che il valore di $\Delta G°$ a 1000 K è 1230
mol^{-1}.

Conoscendo il $\Delta G°$ è possibile calcolare il valore di K_p nel seguente modo:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{(-\Delta G°/RT)} = e^{(-12300/1{,}98 \cdot 1000)} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$$

Se indichiamo con x la variazione della pressione parziale dell'etene avremo:
pressioni parziali iniziali:

$C_2H_{4\,(g)}$	$\rightleftarrows$	$C_2H_{2\,(g)}$	+	$H_{2\,(g)}$
10		—		—

pressioni parziali finali di equilibrio

$$PV = nRT \qquad (7.16)$$

come si può vedere le pressioni parziali di C_2H_2 e di H_2 all'equilibrio risulteranno ugu
La K_p in funzione di x può essere scritta come segue:

$$K_p = \frac{p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_4}} = \frac{x^2}{10 - x} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$$

e riarrangiando i termini si ottiene la seguente equazione di 2° grado in x:

$$x^2 + 2{,}00 \cdot 10^{-3}\, x - 2{,}00 \cdot 10^{-2} = 0$$

che risolta dà come unica soluzione accettabile x = 0,14.
La pressione parziale di H_2 all'equilibrio sarà quindi:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$$

Fino ad ora abbiamo considerato costante la temperatura. temperatura variasse, anche il valore della costante di eq cambierebbe.
Dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT\ln K^*$ si può ottenere la dipendenz costante d'equilibrio dalla temperatura in condizioni standard. I può scrivere:

$$p = p^\circ_A \bullet X_A + p^\circ_b \bullet X_B + \ldots p^\circ_i \bullet X_i$$

dividendo per $-RT$ e ricavando $\ln K^*$ si ha:

$$W = P' \bullet \Delta V = 0 \bullet \Delta V = 0$$

Utilizziamo quest'ultima espressione a due temperature generic T_2, alle quali corrispondono K^*_1 e K^*_2 e per le quali ΔH° s considerare costante:

$$\ln K^*_1 = -\Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R$$
$$\ln K^*_2 = -\Delta H^\circ/RT_2 + \Delta S^\circ/R$$

Facendo la differenza membro a membro si ottiene:

$$y = \frac{(6{,}00\ \text{g})(250{,}0\ \text{ml})}{(914{,}5\ \text{ml})} = 1{,}64\ \text{g}$$

e, passando ai logaritmi decimali:

$$\log \frac{K^*_1}{K^*_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

dove i simboli hanno il significato noto e i valori di K* possono sostituiti nella pratica dai valori di K_c o K_p considerati adimen Questa espressione viene chiamata **legge di van't Hoff** e può utilizzata per ricavare ΔH°, se sono note le costanti di equilibri temperature diverse. Se invece sono noti il ΔH° e tre delle grandezze è possibile ricavare la quarta. ΔH°, però, può essere cons costante solo per intervalli di temperatura piccoli.

La legge di van't Hoff permette di fare delle utili previsioni: se ad e $T_1>T_2$ e ΔH°>0 (processo endotermico), si conclude facilmen $K^*_1>K^*_2$.

Molti altri parametri, oltre alla temperatura, possono influen cambiamento (o spostamento) dell'equilibrio chimico. Bisogn ricordare che solo la variazione della temperatura produ cambiamento del valore della costante di equilibrio. Per quanto r tutti gli altri fattori di cui si parlerà nel prossimo paragrafo, u variazione produce solo uno spostamento dell'equilibrio ve formazione dei reagenti o dei prodotti.

- Personalizzazioni

15.6 Fattori che influenzano l'equilibrio chimico

La conoscenza del valore numerico della costante d'equilibrio puc informazioni sulle quantità di reagenti e di prodotti all'equilibri alti di K* indicano che la formazione dei prodotti è favorita, valori b la reazione è spostata maggiormente verso i reagenti.

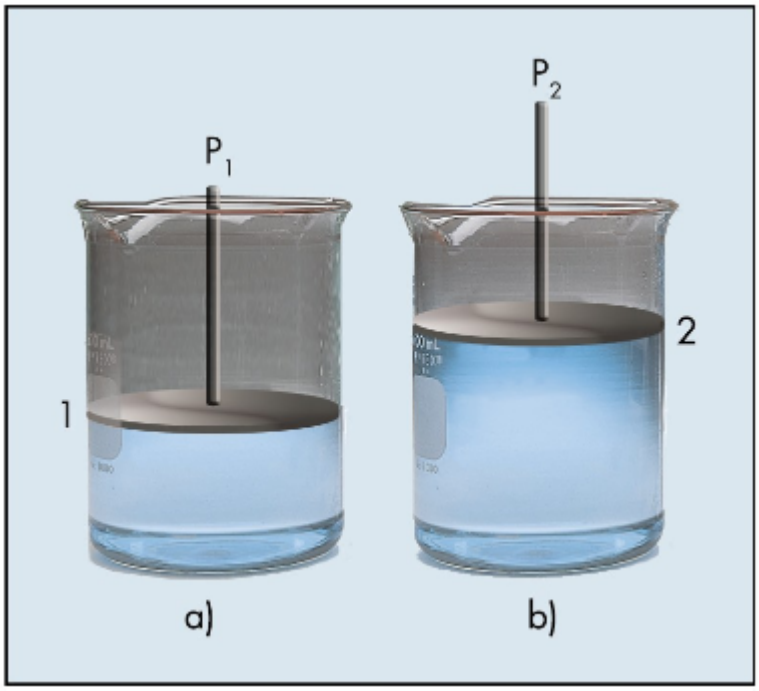


FIGURA 15.2 a) Recipie contene specie PCl_3 e partecip all'equi in un vo delimita pistone posizio b) Lo st recipien dopo cl volume aumen per effe dello sposta del pist

Data una reazione d'equilibrio ad una certa temperatura, è p spostare l'equilibrio in un senso o nell'altro senza che il valo costante di equilibrio cambi, modificando alcuni parametri come il e la pressione, e aggiungendo o sottraendo qualche componente.

Abbiamo visto in precedenza a proposito dell'equilibrio fisico diverse che gli spostamenti possono essere descritti qualitati utilizzando il cosiddetto principio dell'equilibrio mobile o di Le C Questo principio è anche applicabile agli equilibri chimici. Discut facendo qualche esempio reale.
Sia data la seguente reazione che avviene in fase gassosa:

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

e si immagini che le varie specie siano contenute in un recip volume V dotato di un pistone mobile. Si supponga, ad esei **aumentare il volume** del recipiente spostando il pistone dalla p 1 alla posizione 2, come è descritto in Figura 15.2 a) e b).
L'applicazione del principio dell'equilibrio mobile porta alla con qualitativa che la reazione si sposta verso i prodotti. Infatti un aum volume del recipiente, a temperatura costante, provoca un aumei quantità dei prodotti poiché il sistema all'equilibrio reagi sollecitazione esterna (l'aumento di volume) cercando di ann minimizzare l'effetto di quest'ultima. La formazione dei prodotti (c di prodotti da una mole di reagente) compensa l'aumento di vol recipiente.[1]
Vediamo ora come si può giungere matematicamente a conclusio utilizzando l'espressione della costante d'equilibrio K_c che pu scritta come segue:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \bullet [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(n_{PCl_3}/V) \bullet (n_{Cl_2}/V)}{n_{PCl_5}/V} = \frac{n_{PCl_3} \bullet n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} \quad \frac{1}{V}$$

dove n_{PCl_3}, n_{Cl_2} ed n_{PCl_5} sono le moli all'equilibrio delle specie partecipanti alla reazione e V il volume del

[1] Bisogn notare cl

recipiente.
Ad un aumento di V deve corrispondere un aumento del termine $n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}/n_{PCl_5}$ perché K_c si mantenga costante. L'aumento di $n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}/n_{PCl_5}$ implica una crescita dei termini n_{PCl_3} ed n_{Cl_2} ed una diminuzione del termine n_{PCl_5}.
Questo significa che la reazione si sposta verso la **formazione dei prodotti** (PCl_3 e Cl_2). Si è giunti quindi allo stesso risultato ottenuto applicando il principio dell'equilibrio mobile.
Inoltre in questo caso si può stabilire di "quanto" si sposta l'equilibrio, cioè quante moli di prodotti si formano, se è nota la diminuzione di volume (vedi Esempi 15.4 e 15.5).

la reazio
scritta in
inverso:
velocit
consider
analoghe
base al p
dell'equil
mobile ir
che l'aur
del volun
recipient
avrebbe
di fare
aumenta
quantità
e Cl_2 che
diventere
in questo
reagenti.

ESEMPIO 15.4

In un recipiente del volume iniziale di 1,0 l e alla temperatura di 300 °C si trovano all'equilibrio 2,0 moli di una specie A, 2,0 moli di una specie B e 4,0 moli di una specie C secondo la seguente reazione:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

Calcolare il numero di moli delle tre specie nelle nuove condizioni di equilibrio se il volume del recipiente viene incrementato sino a 2,0 l mantenendo la temperatura costante.
Con i dati a disposizione possiamo calcolare il valore di K_c:

$$\text{pressione iniziale} = \frac{26.000 \text{ Pa}}{101.325 \text{ Pa/atm}} = 0{,}26 \text{ atm}$$

La reazione avviene con una diminuzione del numero di moli e quindi sarà sfavorita da un aumento del volume. Questo significa che le moli di A e di B aumenteranno e quelle di C diminuiranno. Possiamo quindi scrivere:
moli iniziali:

$$\underset{2,0}{A_{(g)}} + \underset{2,0}{B_{(g)}} \rightleftharpoons \underset{4,0}{C_{(g)}}$$

moli finali di equilibrio:

$$2,0 + x \qquad 2,0 + x \qquad 4,0 - x$$

La variazione del volume a temperatura costante non modifica la K_c che dipende solo dalla temperatura. Quindi si può scrivere:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \bullet [B]} = \frac{(4,0 - x)/2,0}{(2,0 + x)/2,0 \bullet (2,0 + x)/2,0} = 1,0$$

che, opportunamente riarrangiata, porta alla seguente equazione di secondo grado in x:

$$x^2 + 6,0x - 4,0 = 0$$

L'unica soluzione accettabile di questa equazione è x = 0,6.
Quindi le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno:
$n_A = 2,0 + x = 2,0 + 0,6 = 2,6$ mol
$n_B = 2,0 + x = 2,0 + 0,6 = 2,6$ mol
$n_C = 4,0 - x = 4,0 - 0,6 = 3,4$ mol

ESEMPIO 15.5

Calcolare il numero di moli delle tre specie A, B e C dell'Esempio 15.4 nelle nuove co di equilibrio nel caso in cui il volume del recipiente venga ridotto sino a 0,50 l manter temperatura costante.

In questo caso, contrariamente a quanto visto nell'Esempio 15.4, la reazione sarà
perché si ha diminuzione del volume. Questo significa che le moli di A e di B diminui
quelle di C aumenteranno.
Possiamo quindi scrivere:
moli iniziali:

$$\underset{2,0}{A_{(g)}} + \underset{2,0}{B_{(g)}} \rightleftharpoons \underset{4,0}{C_{(g)}}$$

moli finali di equilibrio:

$$2,0 - x \qquad 2,0 - x \qquad 4,0 + x$$

La variazione del volume a temperatura costante non modifica la K_c che dipende sc
temperatura. Quindi si può scrivere:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \bullet [B]} = \frac{(4,0 + x)/0,50}{(2,0 - x)/0,50 \bullet (2,0 - x)/0,50} = 1,0$$

che, opportunamente riarrangiata, porta alla seguente equazione di secondo grado in x

$$x^2 + 6,0x - 4,0 = 0$$

L'unica soluzione accettabile di questa equazione è x = 0,50.
Quindi le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno:
$n_A = 2,0 - x = 2,0 - 0,50 = 1,5$ mol
$n_B = 2,0 - x = 2 - 0,50 = 1,5$ mol
$n_C = 4,0 + x = 4,0 + 0,50 = 4,5$ mol

Quanto è stato detto non è valido per reazioni in cui il numero di
reagenti è uguale a quello dei prodotti ($\Delta n = 0$), come ad esempio:

$$H_f^\circ(C) = H_f^\circ(O_2) = 0$$

In questi casi una variazione del volume **non influenza l'eq**
chimico.

Un altro parametro la cui variazione può fare spostare un e
chimico è la pressione. Bisogna premettere che, per la legge di B
gas ideali, la pressione è inversamente proporzionale al volume e c
conclusioni a cui si giungerà saranno opposte a quelle riportate p
la variazione di volume. Infatti se si considera sempre la reazione:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

e si immagina di aumentare la pressione totale a temperatura c
l'applicazione del principio dell'equilibrio mobile porta alla con
che l'equilibrio si sposta verso il reagente (PCl_5) che occupa u
volume. In generale un aumento di pressione favorisce sempre la
che avviene con diminuzione di volume. In questo modo il
reagisce in senso opposto alla sollecitazione esterna (l'aum
pressione totale), cioè tende ad annullare o a rendere minimo
dell'aumento di pressione.
Utilizziamo ora la costante d'equilibrio K_p per spiegare matemati
l'effetto di un aumento di pressione sulla reazione all'equilibrio. S
l'espressione della costante d'equilibrio della reazione vista sopra:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{(P \cdot X_{PCl_3}) \cdot (P \cdot X_{Cl_2})}{(P \cdot X_{PCl_5})} = \frac{X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2}}{X_{PCl_5}} \cdot P$$

dove p_{Cl_2}, p_{PCl_3}, p_{PCl_5} e X_{Cl_2}, X_{PCl_3}, X_{PCl_5} sono rispettivan
pressioni parziali e le frazioni molari delle specie che prendo
all'equilibrio e P è la pressione totale.
Se il valore di P **aumenta**, il rapporto $X_{PCl_3} \cdot X_{Cl_2}/X_{PCl_5}$ deve di
perché il valore di K_p si mantenga costante. Ciò comporta un au
X_{PCl_5} e una diminuzione di X_{PCl_3} e X_{Cl_2} con conseguente **spost**
dell'equilibrio verso il reagente (PCl_5).

Si è quindi giunti allo stesso risultato ottenuto applicando il p
dell'equilibrio mobile. Queste conclusioni però sono opposte a que
si è giunti quando è stato ipotizzato, per la stessa reazione, un aur
volume. Inoltre, se è noto di quanto P aumenta, è possibile c
l'aumento del numero di moli di PCl_5 e la corrispondente diminuz
numero di moli di PCl_3 e Cl_2 (vedi Esempi 15.6 e 15.7).

ESEMPIO 15.6

*1,00 moli di PCl_3 e 1,60 moli di Cl_2 si trovano in equilibrio con 1,70 moli di PC
temperatura di 300 °C e alla pressione di 10,1 atm, secondo la seguente reazione:*

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

*Calcolare le moli delle tre specie all'equilibrio se la pressione viene ridotta sino a P = 1
mantenendo la temperatura costante.*

Conoscendo le moli delle tre specie possiamo calcolare le moli totali, le frazioni molari
le pressioni parziali all'equilibrio come segue:

$$n_t = n_{PCl_5} + n_{PCl_3} + n_{Cl_2} = 1{,}70 + 1{,}00 + 1{,}60 = 4{,}30 \text{ mol}$$

$$X_{PCl_5} = 1{,}70/4{,}30 = 0{,}395; \quad p_{PCl_5} = X_{PCl_5} \bullet P = 0{,}395 \bullet 10{,}1 = 3{,}99$$
$$X_{PCl_3} = 1{,}00/4{,}30 = 0{,}233; \quad p_{PCl_3} = X_{PCl_3} \bullet P = 0{,}233 \bullet 10{,}1 = 2{,}35$$
$$X_{Cl_2} = 1{,}60/4{,}30 = 0{,}372; \quad p_{Cl_2} = X_{Cl_2} \bullet P = 0{,}372 \bullet 10{,}1 = 3{,}76$$

Adesso è possibile calcolare la K_p dell'equilibrio alla temperatura di 300 °C:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \bullet p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{2{,}35 \bullet 3{,}76}{3{,}99} = 2{,}21$$

Una diminuzione di pressione a temperatura costante corrisponde ad un aumento di v
visto che la dissociazione del PCl_5 avviene con aumento del numero di moli, essa
favorita da una diminuzione della pressione.
Si avrà quindi un aumento del numero di moli di PCl_3 e Cl_2 e una diminuzione del nu

moli di PCl_5.
Possiamo quindi scrivere:

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	C
moli iniziali di equilibrio:	1,70		1,00		1
moli finali di equilibrio:	1,70 – x		1,00 + x		1

Con un procedimento del tutto analogo a quello visto in precedenza possiamo calc
nuove pressioni parziali delle tre specie e quindi la K_p in funzione di x.

$n_t = n_{PCl_5} + n_{PCl_3} + n_{Cl_2} = (1{,}70 - x) + (1{,}00 + x) + (1{,}60 + x) = (4{,}30 + x)$

$p_{PCl_5} = (1{,}70 - x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00$

$p_{PCl_3} = (1{,}00 + x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00$

$p_{Cl_2} = (1{,}60 + x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00$

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{(1{,}00 + x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00 \cdot (1{,}60 + x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00}{(1{,}70 - x)/(4{,}30 + x) \cdot 1{,}00}$$

Riarrangiando l'espressione di sopra si ottiene la seguente equazione di secondo grado i

$$3{,}20\ x^2 + 8{,}33\ x - 14{,}5 = 0$$

che risolta dà come unica radice accettabile x = 1,19.
Le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno quindi:

$n_{PCl_5} = 1{,}70 - 1{,}19 = 0{,}51$ mol

$n_{PCl_3} = 1{,}00 + 1{,}19 = 2{,}19$ mol

$n_{Cl_2} = 1{,}60 + 1{,}19 = 2{,}79$ mol

ESEMPIO 15.7

Calcolare il numero di moli delle tre specie dell'Esempio 15.6 nelle nuove condi equilibrio nel caso in cui la pressione venga aumentata sino a P = 20,0 atm manter temperatura costante.

Contrariamente all'Esempio 15.6 questa volta la dissociazione di PCl_5 sarà sfavorita e c
avrà un aumento del numero di moli di PCl_5 e una diminuzione del numero di moli d
Cl_2. Possiamo quindi scrivere:

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	+	C
moli iniziali di equilibrio:	1,70		1,00		1,
moli finali di equilibrio:	1,70 + x		1,00 – x		1,

Con un procedimento del tutto analogo a quello visto in precedenza possiamo calc
nuove pressioni parziali delle tre specie e quindi la K_p in funzione di x.

$n_t = n_{PCl_5} + n_{PCl_3} + n_{Cl_2} = (1{,}70 + x) + (1{,}00 - x) + (1{,}60 - x) = (4{,}30 - x)$ $p_{PCl_5} =$
$x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x)$

$p_{PCl_3} = (1{,}00 - x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x)$

$p_{Cl_2} = (1{,}60 - x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x)$

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{[(1{,}00 - x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x) \cdot (1{,}60 - x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x)]}{(1{,}70 + x) \cdot 20{,}0/(4{,}30 - x)}$$

Riarrangiando l'espressione di sopra si ottiene la seguente equazione di secondo grado i

$$3{,}20\ x^2 + 8{,}33\ x - 14{,}5 = 0$$

che risolta dà come unica radice accettabile x = 0,311.

Le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno quindi:

$n_{PCl_5} = 1{,}70 + 0{,}311 = 2{,}01$ mol

$n_{PCl_3} = 1{,}00 - 0{,}311 = 0{,}689$ mol

$n_{Cl_2} = 1{,}60 - 0{,}311 = 1{,}29$ mol

Analogamente al caso della variazione di volume, anche nel ca
variazione di pressione, se il numero di moli dei reagenti è uguale
dei prodotti, non si ha alcun effetto sulla posizione d'equilibrio.

È importante ora capire quale effetto provoca la variaz concentrazione dei reagenti o dei prodotti sullo spos dell'equilibrio.
Riferiamoci sempre alla reazione già indicata in precede immaginiamo, ad esempio, di aumentare la concentrazione di prodotti (PCl_3 o Cl_2).
L'uso del principio dell'equilibrio mobile indica che lo spos avviene verso la formazione del reagente perché così viene reso l'effetto dell'aumento della concentrazione di uno dei prodo frazione del quale si trasformerà in reagente.
L'applicazione della costante d'equilibrio porta alla stessa con Infatti nella relazione della costante d'equilibrio, K_c:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

si può osservare che, aumentando la concentrazione di uno prodotti (PCl_3 o Cl_2), quella dell'altro deve diminuire, m concentrazione del reagente (PCl_5) deve aumentare, perché K_c costante. Nel caso di aumento della concentrazione del reagente dello spostamento è opposto al caso precedente.
Sull'argomento si vedano gli Esempi 15.8 e 15.9.
Bisogna notare che, a differenza di ciò che avviene quando viene volume o la pressione totale, una variazione del numero di mol delle specie partecipanti all'equilibrio **produce un suo spost** anche per quelle reazioni per le quali il numero di moli dei re uguale a quello dei prodotti.
Infine è utile rammentare che la presenza di un **catalizzato influisce** sulla posizione d'equilibrio. Infatti esso agisce provoc aumento della velocità di una reazione per effetto dell'abbassame

sua energia di attivazione. Nel caso degli equilibri chimici entr
reazioni diretta ed inversa sarebbero accelerate. La presenza
catalizzatore, quindi, potrebbe essere utile soltanto per raggiu
condizioni d'equilibrio in tempi più rapidi.

ESEMPIO 15.8

Calcolare il numero di moli delle tre specie A, B e C dell'Esempio 15.4 nelle nuove co di equilibrio che si raggiungono dopo l'aggiunta di 1,0 mole di A e a parità de condizioni.

Nell'Esempio 15.4 si avevano 2,0 moli di A e 2,0 moli di B in equilibrio con 4,0 moli di recipiente del volume di 1,0 l alla temperatura di 300 °C secondo la seguente reazione:

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftarrows C_{(g)}$$

Aggiungendo 1,0 mole di A, il sistema reagirà per riportarsi all'equilibrio e quindi x m reagiranno con x moli di B per formare x moli di C in modo che la K_c risulti sempre u 1,0 come visto nell'Esempio 15.4.

Per risolvere l'esercizio possiamo fare riferimento al seguente schema:

	$A_{(g)}$	+	$B_{(g)}$	$\rightleftarrows$	C
moli iniziali:	3,0		2,0		4
moli finali di equilibrio:	3,0 – x		2,0 – x		4

Adesso possiamo scrivere K_c in funzione di x:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{(4{,}0 - x)/2{,}0}{(2{,}0 + x)/2{,}0 \cdot (2{,}0 + x)/2{,}0} = 1{,}0$$

Riarrangiando l'espressione di sopra si ottiene la seguente equazione di secondo grado i

$$(1/P°)^{\Delta n} = 1 \text{ atm}^{-\Delta n}$$

l'unica soluzione accettabile di questa equazione è x = 0,35.
Quindi le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno:
$n_A = 3{,}0 - x = 3{,}0 - 0{,}35 = 2{,}65$ mol $\simeq 2{,}7$ mol
$n_B = 2{,}0 - x = 2{,}0 - 0{,}35 = 1{,}65$ mol $\simeq 1{,}7$ mol
$n_C = 4{,}0 + x = 4{,}0 + 0{,}35 = 4{,}35$ mol $\simeq 4{,}4$ mol

ESEMPIO 15.9

Calcolare il numero di moli delle tre specie A, B e C dell'Esempio 15.4 nelle nuove co di equilibrio che si raggiungono dopo l'aggiunta di 1,0 mole di C e a parità de condizioni.

Aggiungendo 1,0 mole di C, il sistema reagirà per riportarsi all'equilibrio e quindi x m reagiranno per formare x moli di A e x moli di B in modo che la K_c risulti sempre ug come visto nell'Esempio 15.4.
Per risolvere l'esercizio possiamo fare riferimento al seguente schema:

$A_{(g)}$	+	$B_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$C_{(g)}$
2,0		2,0		5,0
2,0 + x		2,0 + x		5,0 – x

Adesso possiamo scrivere K_c in funzione di x:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \bullet [B]} = \frac{(5{,}0 - x)/1{,}0}{(2{,}0 + x)/1{,}0 \bullet (2{,}0 + x)/1{,}0} = 1{,}0$$

Riarrangiando l'espressione di sopra si ottiene la seguente equazione di secondo grado i

$$x^2 + 6{,}0x - 4{,}0 = 0$$

L'unica soluzione accettabile di questa equazione è x = 0,19.
Quindi le moli delle tre specie nella nuova condizione di equilibrio saranno:
$n_A = 2{,}0 + x = 2{,}0 + 0{,}19 = 2{,}19$ mol $\simeq 2{,}2$ mol
$n_B = 2{,}0 + x = 2{,}0 + 0{,}19 = 2{,}19$ mol $\simeq 2{,}2$ mol
$n_C = 5{,}0 - x = 5{,}0 - 0{,}19 = 4{,}81$ mol $\simeq 4{,}8$ mol

INSERTO 15.1

Influenza dell'aggiunta di un gas inerte sull'equilibrio chimico

Con "gas inerte" si intende qualsiasi gas estraneo ai componenti di un equilibrio fra g reagente con essi. L'aggiunta, a temperatura costante, di un gas inerte a un sistema che si trova all'equilibrio, anche se ovviamente non fa variare il valore della cos equilibrio, può modificare la posizione dell'equilibrio.

Per potere prevedere l'influenza di questi gas sulla posizione dell'equilibrio è opportun presente l'espressione:

$$K_p = K_n (P/n_{tot})^{\Delta n}$$

che sarà di seguito ricavata prima di considerare i vari casi che si possono verificare.

Si consideri la generica reazione in fase omogenea gassosa:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Siano n_A, n_B, n_C, n_D le moli dei componenti A, B, C, D all'equilibrio, pA, pB, pC, pI pressioni parziali e P la pressione totale.

Per ogni componente gassoso, considerato gas ideale, si può scrivere:

$$p_A = (n_A/n_{tot}) \bullet P;\ \ p_B = (n_B/\ n_{tot}) \bullet P;\ \ p_C = (n_C/n_{tot}) \bullet P;\ \ p_D = (n_D/n_{tot}$$

Sostituendo nella nota espressione di K_p si ha:

$$\begin{array}{ll} \text{I} & A + A \rightleftarrows C + \text{Int} \\ \text{II} & \text{Int} + B \rightleftarrows D + A \end{array}$$

dove $\Delta n = (c + d) - (a + b)$.

Ponendo $\dfrac{n_C^c \bullet n_D^d}{n_A^a \bullet n_B^b} = K_n$, *si ha:* $K_p = K_n (P/n_{tot})^{\Delta n}$

Il gas inerte a temperatura costante può essere aggiunto mantenendo il sistema a pre a volume costante. Ipotizzando che si operi a ***pressione costante*** *si possono verifi casi:*

a) Se la reazione presenta $\Delta n > 0$ (cioè avviene con aumento del numero di moli g

l'aumento di n_{tot} dovuto all'aggiunta di un gas inerte fa diminuire il rapporto (P/n

In base a ciò, perché K_p resti costante deve aumentare K_n, con conseguente spost

dell'equilibrio verso destra; pertanto viene favorita la formazione dei prodotti.

b) Se la reazione presenta $\Delta n < 0$ (cioè avviene con diminuzione del numero

gassose), l'aumento di n_{tot} dovuto all'aggiunta del gas inerte fa aumentare il r

$(P/n_{tot})^{\Delta n}$. In base a ciò K_n deve diminuire perché K_p resti costante, con cons

spostamento dell'equilibrio verso sinistra; quindi viene sfavorita la formazi

prodotti.

c) Se la reazione presenta $\Delta n = 0$ (cioè avviene senza variazione del numero

gassose), l'aggiunta del gas inerte non provoca alcun effetto sulla posizione dell'eq

infatti, in tale caso, il rapporto $(P/n_{tot})^{0}$ è uguale a 1 e quindi $K_p = K_n$.

*Ipotizzando che si operi a **volume costante**, in seguito all'aggiunta di un gas i*
rapporto P/n_{tot} rimane costante poiché aumentano allo stesso modo sia il numerato
denominatore della frazione (ricordiamo che per i gas, a temperatura e volume cos
pressione è direttamente proporzionale al numero di moli gassose); pertanto l'aggiun
inerti non ha alcun effetto sul sistema, in quanto la posizione dell'equilibrio no
alterata.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15.7 La costante di equilibrio e la temperatura

Nel Paragrafo 15.6 abbiamo supposto che la temperatura si mantenesse costante e abbiamo discusso lo spostamento dell'equilibrio supponendo che qualche altro parametro variasse. Nel Paragrafo 15.5 è stato anticipato che a temperature diverse il valore numerico della costante d'equilibrio cambia ed è stata presentata la legge di van't Hoff.

Illustriamo ora in dettaglio come la variazione di temperatura influenza l'equilibrio chimico. Ragioniamo inizialmente applicando il principio dell'equilibrio mobile e distinguiamo le reazioni in esotermiche ed endotermiche:

a. per reazioni **esotermiche un aumento della temperatura favorisce la formazione dei reagenti** e quindi il valore della costante d'equilibrio diminuisce; **una diminuzione della temperatura** favorisce invece la formazione dei prodotti;

FIGURA 15.3 Effetto della temperatura sull'equilibrio: $2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$ $\Delta H < O$ Come previsto dal principio di Le Chatelier, essendo la reazione esotermica, l'equilibrio, a bassa temperatura, è più spostato verso il gas N_2O_4 (incolore). Ciò è chiaramente evidente nel tubo a destra, immerso in un bagno a 0 °C. Infatti il gas è solo debolmente colorato in rosso-bruno perché la pressione parziale di NO_2, che ha questo

b. per reazioni **endotermiche** il comportamento è opposto: **un aumento della temperatura favorisce la formazione dei prodotti** e quindi la costante d'equilibrio aumenta; **una diminuzione della temperatura** favorisce invece la formazione dei reagenti.

colore, è piccola. Nel tubo di sinistra, immerso in acqua a 50 °C, l'equilibrio è spostato verso NO_2, come risulta dal colore nettamente più scuro della miscela gassosa.

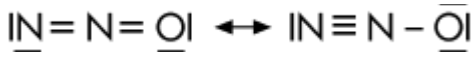
Per comprendere meglio quanto detto si consideri una reazione esotermica generica:

$$A + B \rightleftarrows C + Q\ \text{kcal} \qquad \Delta H<0$$

In questo caso, per opporsi all'eventuale aumento di temperatura, il sistema tende ad assorbire il calore prodotto (Q) e ciò comporta lo spostamento dell'equilibrio da destra a sinistra verso la formazione dei reagenti (A e B).
Per una reazione endotermica generica del tipo:

$$A + B \rightleftarrows C + Q\ \text{kcal} \qquad \Delta H<0$$

ad un aumento di temperatura il sistema si oppone, secondo il principio dell'equilibrio mobile, assorbendo il calore fornito (Q) e spostandosi verso la formazione dei prodotti (F e G). La variazione della costante d'equilibrio con la temperatura, quindi, è legata al segno del ΔH di reazione.
Si può ricavare la legge di van't Hoff anche con semplici considerazioni di tipo cinetico–molecolare considerando una generica reazione R ⇄ P. Se si indicano con v_d e k_d e v_i e k_i le velocità e le costanti di velocità delle reazioni diretta e inversa, possiamo scrivere:



All'equilibrio $v_d = v_i$ e quindi $k_d\,[R] = k_i\,[P]$ da cui:

$$-\frac{d\,[HI]}{[HI]^2} = k\,dt$$

Sostituendo l'espressione della legge di Arrhenius alle costanti di velocità:

$$K = \frac{[P]}{[R]} = \frac{Ae^{-E_{a,d}/RT}}{A'e^{-E_{a,i}/RT}} = B\,e^{-(E_{a,d} - E_{a,i})/RT}$$

dove A e A' sono fattori preesponenziali, B è una costante, $E_{a,d}$ ed $E_{a,i}$ rappresentano le energie di attivazione della reazione diretta e di quella inversa ed R e T hanno il significato noto.
Poiché la differenza $E_{a,d} - E_{a,i}$ rappresenta il ΔH della reazione, la relazione precedente può essere scritta come segue:

$$K = B\,e^{-\Delta H/RT}$$

Questa espressione, che è un modo di presentare la legge di van't Hoff, mette in relazione K, ΔH e T. Si vede facilmente che il valore di K aumenta o diminuisce all'aumentare della temperatura a secondo del segno di ΔH.
Se si passa ai logaritmi decimali considerando due temperature diverse, T_1 e T_2, a cui corrispondono le costanti K_1 e K_2, assumendo che ΔH sia indipendente dalla temperatura nell'intervallo considerato, si può scrivere:

$$\log K_1 = B' - \frac{\Delta H}{2{,}3\ RT_1}$$

$$\log K_2 = B' - \frac{\Delta H}{2{,}3\ RT_2}$$

Facendo la differenza membro a membro delle due relazioni di sopra, si ottiene:

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

che è la forma integrale della legge di van't Hoff presentata nel Paragrafo 15.5.

Tale equazione, in questa forma, permette di ricavare il valore della costante K_1 (o K_2) se sono note le temperature T_1 e T_2 (la cui differenza non sia maggiore di qualche decina di gradi). Se, al contrario, l'obiettivo è di stabilire se K cresce o decresce al variare della temperatura, è necessario considerare la forma differenziale ottenuta derivando log K rispetto alla temperatura:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H}{2{,}3\ RT^2}$$

La derivata a primo membro sarà positiva per reazioni endotermiche ($\Delta H > 0$) e negativa per reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$). In altre parole le reazioni endotermiche sono favorite (K aumenta) da un aumento della temperatura, mentre quelle esotermiche sono favorite da una diminuzione della temperatura.

Riassumendo, la legge di Arrhenius, illustrata in precedenza nel Capitolo 14, indica come la costante di velocità e quindi la velocità di reazione sia legata ad una "barriera energetica", cioè all'energia

di attivazione. Nella legge di van't Hoff si può vedere invece che la costante d'equilibrio è legata al ΔH, cioè alla differenza del livello entalpico tra prodotti e reagenti.
Quanto illustrato fino ad ora riguarda alcune proprietà delle reazioni omogenee all'equilibrio. Nel prossimo paragrafo presenteremo reazioni di equilibrio in sistemi eterogenei, cioè in quei sistemi in cui le specie chimiche coinvolte nell'equilibrio si trovano in fasi diverse.

ESEMPIO 15.10

La costante d'equilibrio della reazione:

$$SO_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightleftharpoons SO_{3\,(g)}$$

è $K_p = 2{,}00 \cdot 10^{12}$ *a 25 °C. Calcolare il valore di* K_p *a 300 °C considerando che la variazione media di entalpia di reazione tra le due temperature sia* $\Delta H = -98{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$.
Sostituendo i valori noti nella relazione di van't Hoff si ottiene:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{2{,}30R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{98400}{2{,}30 \cdot 8{,}31} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{573}\right) = 8{,}29$$

quindi:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{12}}{K_2} = 10^{8{,}29} = 1{,}95 \cdot 10^{8}$$

da cui:

$$K_2 = \frac{K_1}{1{,}95 \cdot 10^{8}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{12}}{1{,}95 \cdot 10^{8}} = 1{,}03 \cdot 10^{4}$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

15.8 Gli equilibri nei sistemi eterogenei

Gli equilibri chimici che abbiamo esaminato precedentemente so
equilibri omogenei, cioè equilibri che si stabiliscono tra sostanz
trovano nella stessa fase. Gli equilibri chimici tra sostanze in fasi
si chiamano **equilibri eterogenei**.
Anche per questi equilibri è possibile applicare la legge di azione di
cioè ricavare K_c e K_p, facendo delle considerazioni sulle concen
delle fasi che prendono parte all'equilibrio.
Consideriamo un esempio tenendo conto che lo stato di aggre
solido o gassoso delle varie specie all'equilibrio deve essere indic
un pedice (s) e (g):

$$SO_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightleftharpoons SO_{3\,(g)}$$

Questo sistema è formato da tre componenti in due stati di aggre
che costituiscono due fasi, ricordando che tutte le miscele
possono essere considerate un'unica fase poiché i gas sono mis
tutte le proporzioni. Possiamo scrivere per questa reazione la c
d'equilibrio come segue:

$$K'_c = \frac{[NH_3]\,[HCl]}{[NH_4Cl]}$$

Poiché il volume dei solidi varia in modo proporzionale alla loro q
la loro concentrazione (**proprietà intensiva**) è costante.
caratteristica, cioè la costanza della concentrazione, vale anch
liquidi e sarà applicata nel prossimo capitolo.

Possiamo quindi scrivere:

$$K'_c \cdot [NH_4Cl] = [NH_3] \cdot [HCl] = K_c$$

Se invece delle concentrazioni si usano le pressioni parziali, scrivere la legge di azione di massa nel modo seguente:

$$K'_p \cdot p_{NH_4Cl} = p_{NH_3} \cdot p_{HCl} = K_p$$

Infatti il valore di p_{NH4Cl} è costante a temperatura cos corrisponde alla tensione di vapore. Per ciò che riguarda la c d'equilibrio termodinamica in funzione delle attività, bisogna con che il valore di queste ultime nel caso dei liquidi e dei solidi puri è ad 1.

Un altro esempio di equilibrio eterogeneo è il seguente:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

La costante per questo equilibrio è la seguente:

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{2{,}3RT^2}$$

Le concentrazioni delle due specie solide sono costanti, quindi espressione può essere scritta come segue:

$$K'_c \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = K_c = [CO_2]$$

Si noti che K_c è uguale alla concentrazione di CO_2. Se si usano le p parziali per l'equilibrio precedente, si può scrivere:

$$K'_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}$$

p_{CaO} e p_{CaCO_3} possono essere ritenuti costanti, per cui si può scri

$$K'_p \frac{p_{CaCO_3}}{p_{CaO}} = K_p = p_{CO_2}$$

Quindi K_p ha lo stesso valore numerico della pressione di CC esempio, per questa reazione a 800°C, la pressione di CO_2 all'equ uguale a 0,20 atm e K_p a 0,20). In conclusione, quando si ha un ec eterogeneo, è possibile scrivere le relazioni per K_c o K_p ignor concentrazioni o le pressioni dei solidi puri o dei liquidi puri perc sono costanti. Da ciò consegue che l'aggiunta di un solido o di un puro non determina uno spostamento dell'equilibrio.

ESEMPIO 15.11

In un recipiente inizialmente vuoto vengono introdotte 1,00 mol di carbonio e 1,00 monossido di azoto e alla temperatura T si stabilisce l'equilibrio:

$$C_{(s)} + 2\,NO_{(g)} \rightleftarrows CO_{2\,(g)} + N_{2\,(g)}$$

Sapendo che, ad equilibrio raggiunto, 24,0 g di monossido di azoto non hanno r calcolare il valore della K_p della reazione alla temperatura T.

Sapendo che la massa di una mole di NO è 30,0 g • mol^{-1} possiamo calcolare le moli che non reagiscono come:

$$n_{NO} = (24{,}0\ g)/(30{,}0\ g \bullet mol^{-1}) = 0{,}800\ mol$$

Se indichiamo con 2x le moli di NO che reagiscono possiamo scrivere:

	$C_{(s)}$	+ $2\,NO_{(g)}$	$\rightleftarrows$ $CO_{2\,(g)}$	+
moli iniziali:	1,00	1,00	—	
moli finali di equilibrio:	1,00 – x	1,00 – 2x	x	

Possiamo calcolare x sapendo che le moli di NO non reagite (1,00 – 2x) sono 0,800:

$$1{,}00 - 2x = 0{,}800; \qquad x = 0{,}100$$

Quindi le moli delle specie gassose all'equilibrio saranno:

$$n_{NO} = 0{,}800 \text{ mol}; \qquad n_{CO_2} = 0{,}100 \text{ mol}; \qquad n_{N_2} = 0{,}100 \text{ m}$$

Le pressioni parziali delle tre specie possono essere scritte come segue:

$$p_{NO} = n_{NO}\, RT/V; \quad p_{CO_2} = n_{CO_2}\, RT/V; \qquad p_{N_2} = n_{N_2}\, RT/V$$

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \bullet p_{N_2}}{(p_{NO})^2} = \frac{(n_{CO_2}\, RT/V) \bullet (n_{N_2}\, RT/V)}{(n_{NO}\, RT/V)^2} = \frac{(n_{CO_2}) \bullet (n_{N_2})}{(n_{NO})^2}$$

$$= \frac{0{,}100 \bullet 0{,}100}{(0{,}800)^2} = 0{,}0156$$

15.9 La costante di equilibrio espressa in funzione del grado di dissociazione

È possibile esprimere la costante di equilibrio di una reazione che in fase gassosa in funzione del grado di dissociazione, α, dell coinvolta. Ricordiamo che il grado di dissociazione si definis numero di moli dissociate per ogni mole di sostanza inizialmente p Consideriamo la reazione di dissociazione dell'etene in idrogeno ammettendo di avere inizialmente solo una mole di etene:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

moli iniziali:	1	—	—
moli all'equilibrio:	1–α	α	α

Se inizialmente la mole di $C_2H_{4(g)}$ è contenuta in un recipiente di V mantenuto alla temperatura T, all'equilibrio si avranno α moli di α moli di $C_2H_{2(g)}$, mentre le moli di $C_2H_{4(g)}$ rimaste indissociate uguali a 1–α.
Dividendo le moli all'equilibrio per il volume del recipiente si ottie

$$[C_2H_4] = (1-\alpha)/V;\ [H_2] = \alpha/V;\ [C_2H_2] = \alpha/V$$

Nel caso più generale di un numero di moli iniziali, n, diverso da 1,

$$3\ Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$$

Se con M si indica il rapporto n/V, che rappresenta la concen molare iniziale, la relazione di sopra può essere scritta:

$$[C_2H_4] = (1-\alpha)M; \;\; [H_2] = \alpha M; \;\; [C_2H_2] = \alpha M$$

La K_c della reazione si potrà quindi scrivere:

$$mM\ (g \bullet mol^{-1}) = \frac{m(g)}{n(mol)}$$

Anche K_p può essere espressa in funzione del grado di dissociazi nota la pressione totale P. Infatti, le pressioni parziali posson ricavate in base alla legge di Dalton moltiplicando la pressione tota frazione molare di ogni specie presente all'equilibrio. Quind considera 1 mole iniziale di C_2H_4, all'equilibrio il numero totale sarà uguale a $1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$ e di conseguenza le frazion saranno eguali a:

$$X_{C_2H_2} = X_{H_2} = \alpha/(1 + \alpha); \qquad X_{C_2H_4} = (1-\alpha)/(1 + \alpha)$$

Per le pressioni parziali si avranno le seguenti relazioni:

$$p_{C_2H_2} = P_{H_2} = P \bullet \alpha/(1+\alpha); \qquad p_{C_2H_4} = P \bullet (1-\alpha)/(1 +$$

L'espressione di K_p si può scrivere nel modo seguente:

$$K_p = \frac{p_{C_2H_2} \bullet p_{H_2}}{p_{C_2H_4}} = \frac{[P \bullet \alpha/(1+\alpha)]^2}{P \bullet (1-\alpha)/(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

Per K_p, anche nel caso di n moli si può dimostrare che vale l espressione, analogamente a quanto visto sopra per K_c.

ESEMPIO 15.12

In un esperimento 1 mol di ammoniaca è posta all'interno di un recipiente del volume Sapendo che il grado di dissociazione dell'ammoniaca gassosa in queste condizioni temperatura di 673 K risulta essere α = 0,98, calcolare i valori di K_c e K_p. La rea dissociazione dell'ammoniaca è la seguente:

$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$$

Per ricavare le espressioni di K_c e K_p in funzione di α, M e P, analoghe a quelle precedenza, indichiamo con n il numero di moli iniziali di NH_3, con V il volume del re nel quale avviene la dissociazione e con P la pressione totale ad equilibrio raggiunto.
Considerando la reazione di dissociazione dell'ammoniaca possiamo scrivere il s schema:

	$2\ NH_3$	$\rightleftarrows$	N_2	+	$3\ H_2$
moli iniziali:	n		—		-
moli all'equilibrio:	$n(1-\alpha)$		$n\alpha/2$		n3

Le concentrazioni delle tre specie all'equilibrio saranno quindi:

$$[NH_3] = n(1 - \alpha)/V; \quad [N_2] = (n\alpha/2)/V; \quad [H_2] = (n3\alpha/2)$$

e indicando con M, come visto prima, la concentrazione molare iniziale di ammoniaca

4 in CH_4, quindi **2** di H_2O: $\mathbf{CH_4} + O_2 \longrightarrow CO_2 + \mathbf{2\ H_2O}$

La K_c della reazione si potrà quindi scrivere:

$$K_c = \frac{[N_2]\,[H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{(M\alpha/2)\,(M3\alpha/2)^3}{[M(1-\alpha)]^2} = \frac{27\,M^4\alpha^4/16}{M^2(1-\alpha)^2} = \frac{27\,\alpha^4}{16\,(1-}$$

Sostituendo i valori numerici (α = 0,98) e M = n/V = 1/10 = 0,10 mol • l^{-1} si ottiene:

$$K_c = \frac{27 \bullet (0{,}98)^4 \bullet (0{,}1)^2}{16 \bullet (1 - 0{,}98)^2} = 39$$

Per il calcolo di K_p dobbiamo conoscere le pressioni parziali delle tre specie all'eq
Calcoleremo prima le moli totali (n_t), poi le frazioni molari delle tre specie all'equil
infine, avendo indicato con P la pressione totale, ricaveremo le pressioni parziali utilizz
legge di Dalton.

$$n_t = n(1 - \alpha) + (n\alpha/2) + (n3\alpha/2) = n(1 + \alpha)$$

$$X_{NH_3} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha); \quad X_{N_2} = (\alpha/2)/(1 + \alpha); \quad X_{N_2} = (3\alpha/2)/(1 +$$

$$p_{NH_3} = P(1 - \alpha)/(1 + \alpha); \quad p_{N_2} = P(\alpha/2)/(1 + \alpha); \quad p_{N_2} = P(3\alpha/2)/($$

L'espressione di K_p si può scrivere nel modo seguente:

$$K_p = \frac{p_{N_2}(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2} = \frac{[P(\alpha/2)/(1 + \alpha)]\,[P(3\alpha/2)/(1 + \alpha)]^3}{[P(1 - \alpha)/(1 + \alpha)]^2} = \frac{27\,\alpha^4}{16 \bullet (1 -}$$

Per risolvere numericamente il problema dobbiamo calcolare il valore della pressione t

$$P = (n_t R T)/V = [n(1 + \alpha) R T]/V = [1 \bullet (1 + 0{,}98) \bullet 0{,}082 \bullet 673]/10 = 10$$

Quindi il valore di K_p sarà:

$$K_p = \frac{27 \bullet (0{,}98)^4}{16 \bullet [1 - (0{,}98)^2]^2}(10{,}92)^2 = 1{,}2 \bullet 10^5$$

Allo stesso risultato si può pervenire considerando che:

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

Quindi sostituendo il valore di $K_c = 39$ e quello di $\Delta n = 2$, si ha:

$$Be_2 \quad [(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2]$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

15.1 Sia data la reazione:

$$2\ COF_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + CF_{4(g)}$$

Calcolare le moli di COF_2 all'equilibrio dopo avere riscaldato 4,0 moli di COF_2 a 1000°C alla pressione di 1,0 atm. La K_p è uguale a 4 a 1000°C.

15.2 2 moli di PCl_5 sono riscaldate a 300°C in un recipiente di 2,00 dm^3. La pressione totale è 56,2 atm. Calcolare K_c della reazione:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

15.3 1,00 mole di PCl_5 è riscaldata a 227°C in un recipiente da 1,00 l in cui la P_{totale} è 46,7 atm. Calcolare K_c e K_p della reazione:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

15.4 In un recipiente del volume di 0,5 dm^3 si trova CH_4 alla pressione di 100 atm ed alla temperatura di 1230°C. Dopo che è avvenuta la reazione:

$$C_2H_{4\,(g)} \rightleftarrows C_2H_{2\,(g)} + H_{2\,(g)}$$

la pressione parziale dell'H_2 all'equilibrio è 0,484 atm. Calcolare K_p, K_c e la composizione percentuale in volume.

15.5 In un recipiente del volume di 5,0 dm^3 si pongono 40,0 g di NOCl e lo si porta alla temperatura alla quale si stabilisce il seguente equilibrio:

$$NOCl_{(g)} \rightleftarrows NO_{(g)} + 1/2\ Cl_{2(g)}$$

A quel punto nel recipiente si trovano 14,0 g di NOCl. Calcolare la K_c.

15.6 In un recipiente del volume di 2,0 dm^3 alla temperatura di 550 K vengono introdotte 1,57 moli di NH_3. Ad equilibrio raggiunto la pressione totale è 69,0 atm. Calcolare il grado di dissociazione dell'ammoniaca ($2\ NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\ H$), $_2$ K_c, K_p, le percentuali in volume e il % in peso.

15.7 In un recipiente vuoto una certa quantità di PCl_5 si dissocia a 200°C in PCl_3 e Cl_2. Ad equilibrio raggiunto la miscela contiene il 40,7% in volume di Cl_2 e si trova alla pressione totale di 2,0 atm. Calcolare la frazione molare dei componenti se la pressione totale viene portata a 10,0 atm.

15.8 Dato l'equilibrio:

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}$$

per il quale $\Delta H = -92\ kJ \cdot mol^{-1}$ indicare come varia la concentrazione di CH_3OH quando: a) la pressione parziale dell'H_2 viene aumentata; b) si aggiunge un catalizzatore; c) il volume del recipiente viene aumentato; d) si diminuisce la temperatura.

15.9 Sia data la reazione generica:

$$A \rightleftarrows B$$

Si osserva che la costante d'equilibrio a 25°C ha il valore di $5,6 \cdot 10^{-5}$ e a 50°C il valore di $8,2 \cdot 10^{-6}$. Calcolare il ΔH della reazione.

15.10 La costante di equilibrio K_c per la reazione:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2\ HI_{(g)}$$

è uguale a 54,8 a 425 °C.
Calcolare la concentrazione di ciascuna specie all'equilibrio, quando si introducono 5,0 g di I_2, 2,03 g di H_2 e 12,45 g di HI, in un recipiente di 5,0 l alla stessa temperatura.

15.11 La costante K_p (esprimendo le pressioni parziali in atmosfere) per la reazione:

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NH_{3(g)}$$

è uguale a $1,6 \cdot 10^{-4}$ a 390 °C. Calcolare questa stessa costante esprimendo le pressioni parziali in torr ed il valore di K_c.

15.12 La costante K_c per la reazione:

$$2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NO_{2(g)}$$

è uguale a $6 \cdot 10^5$ a 325 °C.
Calcolare K_p e la pressione parziale di ciascun gas, se si introduce in un recipiente a questa temperatura ed alla pressione di 5,0 atm, una miscela che contiene 75,0% di NO_2, 20,0% di NO e 5,0% di O_2 (tutte percentuali in volume).

15.13 In un recipiente del volume di 2 litri vengono poste 1 mole di una specie A, 2 moli di una specie B e 1 mole di una specie C. Alla temperatura di 800 K si stabilisce l'equilibrio:

$$2\ A \rightleftarrows 2\ B + C + D$$

Sapendo che in queste condizioni il grado di dissociazione di A è pari a $\alpha = 0,3$, calcolare la K_c e la K_p dell'equilibrio alla temperatura di 800 K.

15.14 Dire in che direzione si sposta, se si sposta, il seguente equilibrio a causa di un aumento di pressione:

$$3\ H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$$

15.15 In un recipiente del volume di 2 litri, inizialmente vuoto, vengono poste 3 moli di H_2O e 3 moli di SO_2. Alla temperatura di 500 K si stabilisce il seguente equilibrio:

$$6\ C(grafite) + 3\ H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Sapendo che ad equilibrio raggiunto la quantità di O_2 presente è pari a 0,5 mol, calcolare il valore della K_c.

15.16 1 mole di CO e 1 mole di H_2O portate alle temperatura di 690°C alla pressione costante di 1 atm danno luogo al seguente equilibrio:

$$\Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

Calcolare le frazioni molari delle diverse specie all'equilibrio, il volume occupato dalla miscela gassosa e la K_p sapendo che K_c = 0,1.

15.17 In un reattore del volume di 50 l vengono introdotti 3 g di H_2 e 200 g di I_2. Alla temperatura di 448°C si stabilisce il seguente equilibrio:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$$

Sapendo che all'equilibrio si formano 187,3 g di HI, determinare il valore di K_c e la pressione esercitata dalla miscela gassosa. Si consideri per i gas un comportamento ideale.

15.18 Si consideri la seguente reazione di equilibrio in fase gassosa:

$$\Delta S_{totale} = (S_2 - S_1)_{totale}$$

che ha luogo alla temperatura di 100°C ed alla pressione di 1 atm. In queste condizioni la K_p = 15,31. Sapendo che inizialmente sono presenti 184 g di N_2O_4 e 46 g di NO_2, determinare le pressioni parziali dei componenti la miscela gassosa ed il grado di dissociazione.

15.19 0,2 moli di NH_3 vengono introdotte a 150°C in un cilindro con pistone mobile dal volume iniziale di 1 l. Dopo un certo tempo si osserva che l'ammoniaca è dissociata per il 22%. Calcolare la K_c della reazione:

$$\Delta E = Q_p - W = Q_p - P\,\Delta V$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16 Equilibrio chimico II

Introduzione

In questo capitolo le proprietà principali dell'equilibrio chimico, che sono state illustrate nel Capitolo 15, saranno applicate ai cosiddetti equilibri ionici che hanno luogo nelle soluzioni liquide generalmente acquose. Alcune teorie sono state elaborate nel tempo per spiegare il comportamento delle soluzioni, classificato come acido o basico. Generalmente il solvente di per sé dà luogo ad un equilibrio che può essere influenzato in maniera più o meno significativa dalla presenza del soluto. Nel caso dell'acqua, esso è stato molto studiato da un punto di vista quantitativo poiché sta alla base di una scala di acidità e basicità dei vari soluti. Nei primi paragrafi di questo capitolo si parlerà degli aspetti generali degli equilibri che coinvolgono l'acqua e le specie in essa disciolte, mentre alla fine verranno trattati i cosiddetti equilibri di solubilità che riguardano quei solidi ionici che presentano una scarsa solubilità in acqua. In questo caso, in una soluzione satura è presente come precipitato o "corpo di fondo" una certa quantità del solido in eccesso e l'equilibrio si stabilisce tra quest'ultimo ed i suoi ioni in soluzione. Riassumendo, è importante distinguere gli equilibri ionici che si manifestano tra specie molecolari solubili in acqua ed i loro

ioni da quelli in soluzioni sature tra un solido ionico poco solubile e le sue specie ioniche disciolte.

16.1 Gli equilibri ionici acido–base: aspetti generali

Le teorie moderne prevedono per l'acqua l'esistenza di un equilibrio la cui costante, ad una certa temperatura, può essere determinata sperimentalmente. Quando si forma una soluzione, l'equilibrio che generalmente esiste per il **solvente** può essere "disturbato" dalla presenza del **soluto** che si dissocia in misura più o meno significativa in specie ioniche e spesso determina le proprietà acido–base della soluzione. Gli acidi e le basi sono noti fin dagli albori della nostra civiltà, ma nel passato il concetto di acidità o basicità era legato a sensazioni personali, cioè a questioni poco scientifiche. Veniva classificato come comportamento **acido** (dal latino "acidus"), quello di sostanze che possedevano un tipico sapore aspro, come ad esempio l'aceto, i frutti acerbi, ecc., o che producevano idrogeno reagendo con i metalli. Le sostanze **basiche** o **alcaline** (dall'arabo "al–qali", cenere, potassa) erano invece quelle dal tipico sapore amaro, che erano viscide al tatto e facevano scomparire o diminuire il comportamento acido. Solo in tempi recenti, le teorie degli acidi e delle basi sono state formulate su basi scientifiche. Il chimico svedese **S. Arrhenius** (1859–1927), come conseguenza dei suoi studi sugli elettroliti (vedi Inserto 16.1), diede la seguente definizione di acido e di base:

Sono acidi quelle sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni idrogeno, H^+

Svante Arrhenius
(1859-1927)

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

dove HA indica la sostanza acida.

Sono basi quelle sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni idrossido, OH^-

$$A(g) \longrightarrow A^+(g) + e^-$$

dove BOH indica la sostanza basica.

Secondo questa teoria, quindi, sostanze come ad esempio HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4, ecc. sono considerate acidi poiché in soluzione acquosa liberano ioni H^+ secondo le seguenti reazioni:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$$
$$HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO_4^-$$
$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

NaOH, KOH, TlOH, $Mg(OH)_2$, ecc., invece, sono basi in quanto in acqua liberano ioni OH^-:

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$
$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$
$$TlOH \longrightarrow Tl^+ + OH^-$$
$$Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$$

Arrhenius osservò anche che, mescolando acidi e basi nelle dovute proporzioni, le proprietà degli uni e delle altre si annullavano a vicenda poiché avveniva la reazione tra gli ioni H^+ provenienti

dagli acidi e gli ioni OH^- provenienti dalle basi per formare acqua e si otteneva in soluzione una nuova sostanza, chiamata **sale**.
La teoria di Arrhenius, anche se rappresentò un importante contributo per i suoi tempi, presenta dei limiti e non è completamente esauriente per i seguenti motivi:

– le definizioni di acido e di base sono valide soltanto quando il solvente è l'acqua, ma gli acidi e le basi possono manifestare il loro comportamento anche in altri solventi, come ad esempio gli alcoli e l'ammoniaca liquida;

– non può essere spiegato il comportamento acido o basico in acqua di composti, molecole e ioni come ad es. CaO, MgO, CO_2, SO_2, NH_3, CH_3NH_2, S^{2-}, ecc. che non contengono nella loro formula né ioni H^+ né ioni OH^-.

Fra i molti scienziati che tentarono, oltre ad Arrhenius, di porre su basi scientifiche la definizione ed il comportamento degli acidi e delle basi vanno ricordati Lavoisier, Boyle e Davy. Si deve però a **J.N. Brönsted** e **T.M. Lowry** la proposta, fatta indipendentemente nel 1923, della seguente definizione che sta alla base di una teoria più completa e molto usata perché spiega quasi tutti gli aspetti del comportamento acido–base:
Si definisce acido, HA, una sostanza capace di donare un protone ad un'altra sostanza detta base, B, capace di accettarlo
Da questa definizione derivano molte proprietà e conseguenze come si vedrà nel seguito del capitolo; riassumiamo ora brevemente le principali caratteristiche della teoria:

– la definizione non è limitata all'acqua ma si può applicare anche ai solventi non acquosi;

– l'esistenza di un acido è legata a quella di una base e viceversa, cioè la funzione acida e basica si esplicano contemporaneamente (in Chimica vi sono altri casi di

contemporaneità, come ad esempio il fenomeno della riduzione che è sempre abbinato a quello dell'ossidazione nelle reazioni redox);

– un acido HA può produrre una base A^-, che viene detta sua base coniugata ed una base B può produrre un acido BH^+, che viene detto suo acido coniugato, cioè ogni reazione acido–base avviene tra due coppie acido–base coniugate.

Il seguente schema chiarisce questo concetto:

$$\underset{\text{Acido 1}}{HA} + \underset{\text{Base 2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{Acido coniugato 2}}{BH^+} + \underset{\text{Base coniugata 1}}{A^-}$$

Notate che in questa reazione rappresentativa è stato messo il simbolo dell'equilibrio (⟵⟶) per indicare che tra le due coppie acido–base il **trasferimento protonico** può avvenire nei due sensi. Anche per questo tipo di reazioni può essere considerata una **costante di equilibrio** il cui valore numerico dà indicazioni circa la "forza" relativa delle due coppie coniugate, cioè di quanto l'equilibrio è spostato verso destra.

Facciamo ora alcuni esempi: supponiamo di sciogliere $HF_{(g)}$ in acqua. L'HF disciolto in acqua dà luogo al seguente equilibrio:

$$\underset{\text{Acido 1}}{HF} + \underset{\text{Base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acido coniugato 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base coniugata 1}}{F^-}$$

in cui HF è un acido ed F^- la sua base coniugata, mentre l'acqua si comporta da base ed il suo acido coniugato è H_3O^+.

Analogamente, la reazione tra ammoniaca gassosa, $NH_{3(g)}$, ed acqua è una reazione acido–base e dà luogo al seguente equilibrio:

$$\underset{\text{Base 1}}{NH_3} + \underset{\text{Acido 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Acido coniugato 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{Base coniugata 2}}{OH^-}$$

in cui, questa volta, l'acqua si comporta da acido perché cede H^+ alla base NH_3. Le sostanze che, come l'acqua, si comportano da base o da acido a seconda della specie con cui reagiscono hanno un comportamento cosiddetto **anfotero (o anfolitico)**.
Gli equilibri delle reazioni acido–base possono essere più o meno spostati a sinistra o a destra a seconda della cosiddetta forza dell'acido e della base, dove per forza di un acido generico, HA, si intende la sua capacità a cedere in maniera più o meno quantitativa il suo protone H^+ alla base B. La base B è invece tanto più forte quanto maggiore è la sua capacità ad accettare il protone. Tanto **più forte** è l'acido **HA**, tanto **più debole** è la sua **base coniugata A^-** ; tanto più debole è HA, tanto più forte è la sua base coniugata. (È ovvio quindi che, a parte le situazioni limite, esistono vari esempi in cui ad un acido HA debole può corrispondere una base A^- anche abbastanza debole.) Il seguente schema illustrativo mostra quanto detto prima:

$$\underset{\text{Acido forte}}{HA} + \underset{\text{Base forte}}{B} \longrightarrow \underset{\text{Base coniugata debole}}{A^-} + \underset{\text{Acido coniugato debole}}{BH^+}$$

In questo caso l'equilibrio è completamente spostato a destra. Se la base B è l'acqua, bisogna considerare che essa è abbastanza forte, relativamente a molti acidi forti come ad esempio HCl, HNO_3, $HClO_4$, ecc., e reagisce in modo completo con essi secondo la seguente reazione:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

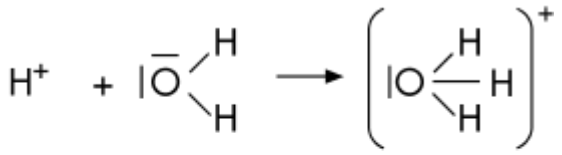
in cui HA rappresenta un generico acido forte. Non è possibile distinguere la forza di questi acidi, cioè quelli che hanno una tendenza maggiore di H_3O^+ a donare protoni mostrano in acqua la stessa forza acida. Questo fenomeno viene definito **effetto livellante** dell'acqua. Di conseguenza soltanto in particolari solventi che si comportano da accettori di protoni peggiori rispetto all'acqua, si può stabilire una scala di acidità per gli acidi forti. Ad esempio, considerando gli acidi già citati, si avrà la seguente sequenza di forza acida: $HClO_4 > HCl > HNO_3$.

Un'altra teoria degli acidi e delle basi fu formulata da **G.N. Lewis** intorno al 1920. In essa si pone alla base del comportamento acido–base il **trasferimento elettronico**.

Si definisce **acido di Lewis** una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni, mentre una **base di Lewis** è una sostanza capace di donare una coppia di elettroni.

Alcune applicazioni fanno capire l'importanza e l'utilità di questa teoria. Per esempio, una reazione molto importante che è stata descritta e sarà descritta molte volte anche in seguito è la formazione dello ione H_3O^+:

Alcune sostanze di uso domestico sono acidi e basi forti. I prodotti per ripulire i forni spesso contengono idrossido di sodio, mentre l'acido muriatico è una soluzione di HCl. La calce da giardino forma $Ca(OH)_2$ per reazione con acqua.



Acido di Lewis Base di Lewis

Le parentesi indicano che la carica positiva appartiene a tutto lo ione.

Lo ione H^+ rappresenta un acido di Lewis e H_2O una base di Lewis. L'acido di Lewis deve avere un orbitale vuoto, mentre la base un orbitale occupato da un doppietto elettronico. Il tipo di legame tra acido e base di Lewis è chiamato **legame dativo** (una sola specie fornisce il doppietto elettronico di legame) (Capitolo 4).

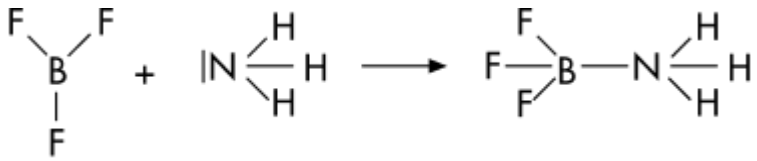
Bisogna notare che la reazione precedente potrebbe essere spiegata anche con la teoria degli acidi e delle basi di Brönsted e Lowry.

La teoria di Lewis è molto usata, ad esempio, negli studi che riguardano le proprietà chimico–fisiche delle superfici di alcuni catalizzatori solidi. Infatti è possibile caratterizzare questi ultimi con l'ausilio di raffinate tecniche sperimentali individuando e differenziando i "siti" acidi o basici di Lewis da quelli di Brönsted e Lowry.

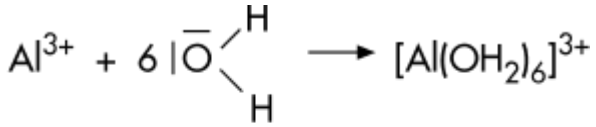
Altri esempi di applicazione sono la reazione tra H^+ e NH_3 con formazione + dello ione NH_4:

$$\underset{\text{Acido di Lewis}}{H^+} + \underset{\text{Base di Lewis}}{NH_3} \longrightarrow NH_4^+$$

o quella di BF_3, che è elettronedeficiente e si comporta da acido di Lewis, con NH_3 che ha una coppia di elettroni disponibile e pertanto si comporta da base di Lewis:

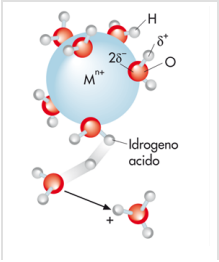


Inoltre molti alogenuri degli elementi del gruppo III B, come ad esempio $AlCl_3$, AlF_3, BCl_3, BF_3 ecc. possono essere usati come catalizzatori in alcune reazioni poiché sono acidi di Lewis, possono cioè acquistare una coppia di elettroni da una base di Lewis che in genere è uno dei reagenti, formando degli intermedi di reazione che successivamente si evolvono nei prodotti.
Un'altra applicazione della teoria di Lewis è nel campo vastissimo della formazione dei **complessi** o **composti di coordinazione** a cui si è già accennato brevemente nei capitoli precedenti. Un approfondimento dell'argomento sarà fatto nel Paragrafo 19.12. È utile però accennare ai cosiddetti **acquoioni** che possono essere considerati dei complessi che si formano quando un soluto ionico viene sciolto in acqua. Nel caso, ad esempio, dello ione Al^{3+} proveniente dalla dissociazione di un sale di alluminio, si può scrivere la seguente reazione:



Acido di Lewis Base di Lewis

Lo ione alluminio presente in soluzione acquosa si scrive di solito $Al^{3+}_{(aq)}$ quando si vuole mettere in evidenza la sua solvatazione. Nella precedente reazione, lo ione Al^{3+} si comporta da acido di



Lewis, mentre l'acqua da base di Lewis. Il numero di molecole di acqua legate all'alluminio viene detto **numero di coordinazione** e dipende dalle caratteristiche dello ione (carica, dimensioni ecc.) oltre che dalla natura del solvente. Nell'esempio visto l'acquoione ha proprietà acide poiché l'interazione tra Al^{3+} e H_2O è sufficientemente forte da allentare (fino a spezzarlo) uno dei legami tra l'ossigeno ed un idrogeno dell'acqua con formazione di H_3O^+, come illustrato dalla seguente reazione di equilibrio:

L'attrazione tra le molecole d'acqua e lo ione metallico carico positivamente può essere così forte che una molecola d'acqua legata può cedere un protone all'acqua circostante e rendere la soluzione acida.

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

L'entità dello spostamento dell'equilibrio dipende dal tipo di acquoione formato, cioè dalla sua acidità. Nei prossimi paragrafi si vedrà che un soluto può avere caratteristiche acide, basiche o neutre a seconda del tipo di interazione con l'acqua. Prima di affrontare questo argomento, si parlerà nell'Inserto 16.1 della base scientifica e del tipo di misure necessarie per determinare la natura elettrolitica (forte o debole) o non elettrolitica di un soluto.

INSERTO 16.1 Cenni di conduttometria

Si è accennato varie volte all'importanza che riveste la natura del soluto, soprattutto per le soluzioni acquose. Si è introdotto il **grado di dissociazione**, *che è stato usato, per esempio, nello studio delle* **proprietà colligative** *di soluti elettroliti mediante l'utilizzazione del* **binomio di van't Hoff**. *In questo inserto vengono riportati alcuni presupposti scientifici che stanno alla base di una proprietà importante posseduta da tutti gli ioni provenienti dalla dissociazione di elettroliti in acqua, cioè la* **conducibilità elettrica**. *Si parlerà delle misure, dette*

conduttometriche, e delle grandezze che permettono la determinazione quantitativa della conducibilità. Nel caso di soluzioni elettrolitiche, la conducibilità viene determinata dal trasporto di cariche elettriche da parte degli ioni, a differenza dei conduttori metallici in cui essa dipende dal movimento degli elettroni. La conducibilità per una soluzione elettrolitica dipende dalla concentrazione degli ioni, dalla densità di carica che influenza la loro "mobilità" e dalla temperatura.

Si può parlare anche in termini di **resistenza** *opposta sia da parte di una soluzione elettrolitica sia di un conduttore metallico al verificarsi della conduzione.*

La **1ª legge di Ohm**, *usata per i* **conduttori metallici** *detti anche di* **1ª specie**, *lega la resistenza (R) alla differenza di potenziale applicata (V) ed all'intensità di corrente (I):*

$$R = \frac{V}{I}$$

Se V è uguale ad 1 volt (V) e I ad 1 ampere (A), la resistenza, R, espressa nel sistema SI, è uguale ad 1 ohm (Ω). Anche per le soluzioni elettrolitiche, dette **conduttori di 2ª specie**, *la legge di Ohm può essere applicata in certe condizioni e si definisce* **conduttanza**[1], *indicata generalmente con il simbolo K o σ, l'inverso della resistenza:*

$$K = \frac{1}{R}$$

Nel sistema SI, se R è espressa in Ω, la conduttanza si misura in Ω^{-1}, detti anche Siemens (S). Nel caso di un conduttore di lunghezza l e di sezione s, per la **2ª legge di Ohm** *si ha:*

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

dove ρ è la **resistenza specifica** *o* **resistività** *e rappresenta la resistenza di un conduttore di lunghezza uguale ad 1 cm e di sezione 1 cm^2. Sostituendo questa espressione nella relazione tra K ed R, si ha:*

$$[EA] = \frac{k_1[E]_o[A]}{k_{-1} + k_2 + k_1[A]}$$

e quindi:

$$\chi = K \bullet \frac{l}{s} = K\theta$$

dove la grandezza χ *è detta* **conduttanza specifica** *o* **conduttività** *e viene misurata in* $S \bullet m^{-1}$ *nel sistema SI. Di solito, però, essa viene espressa come* $mS \bullet cm^{-1}$ *o* $\mu S \bullet cm^{-1}$ *poiché il siemens ed i metri risultano unità troppo grandi per le soluzioni elettrolitiche.*
Per queste ultime si eseguono le misure utilizzando le cosiddette **celle conduttometriche** *all'interno delle quali due elettrodi metallici paralleli di superficie s sono posti a distanza l l'uno dall'altro. Il rapporto l/s, indicato con* θ*, rappresenta una caratteristica della cella e viene chiamato costante di cella. Le misure di conduttanza specifica sono molto importanti per stabilire la natura ionica di un soluto e vengono effettuate con correnti alternate di opportuna frequenza (in modo da non modificare le caratteristiche del sistema solvente–soluto al passaggio della corrente) utilizzando il cosiddetto ponte di Kohlrausch (vedi Figura 16.1).*

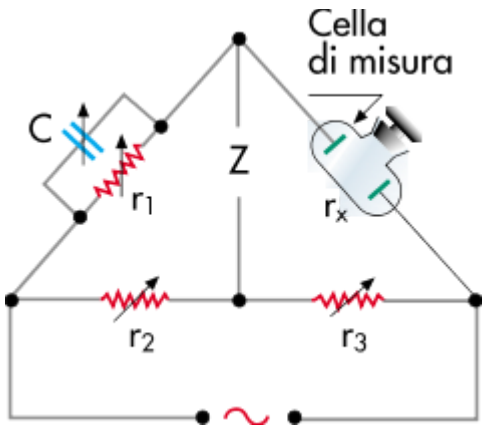


FIGURA 16.1 Rappresentazione del ponte di Kohlrausch per la misura della

[1] Bisogna notare che il termine conducibilità si riferisce ad una proprietà delle soluzioni elettrolitiche, mentre il termine conduttanza indica una grandezza che permette di misurare questa proprietà.

ESEMPIO 16.1

Calcolare la costante di una cella conduttometrica sapendo che la resistenza della cella, riempita con una soluzione avente $\chi = 2{,}41 \cdot 10^{-3}\ S \cdot cm^{-1}$, è uguale a 395 Ω.

La costante di cella θ è data da:

$$\theta = \frac{\chi}{K} = \chi \cdot R$$

dove i simboli hanno il significato visto sopra.

Sostituendo i valori numerici si ha:

$$\theta = \chi \cdot R = (2{,}41 \cdot 10^{-3}\ S \cdot cm^{-1}) \cdot (395\ \Omega) = 0{,}952\ cm^{-1}$$

L'andamento qualitativo della conduttanza specifica, χ, in funzione della concentrazione in acqua di un elettrolita forte (NaCl) è riportato in Figura 16.2. A C = 0 il valore di χ è quello dovuto all'acqua pura, poiché essa presenta, come si vedrà nel Paragrafo 16.2, una piccola dissociazione. Al crescere di C la conduttanza specifica aumenta, prima in maniera direttamente proporzionale alla concentrazione di soluto, poi meno rapidamente fino a raggiungere un massimo la cui entità dipende dal soluto in esame. Successivamente si può notare una sua diminuzione. La spiegazione di questo comportamento è legata al fatto che un aumento della concentrazione comporta un aumento di specie ioniche conduttrici di carica e quindi anche della conducibilità solo fino ad un certo punto. Infatti, all'aumentare della concentrazione, un numero sempre maggiore di ioni di carica opposta viene a trovarsi in posizione talmente vicina da interagire elettrostaticamente formando delle "coppie ioniche". Questo fenomeno sfavorisce la conducibilità delle specie ioniche che non sono libere di muoversi in presenza del campo elettrico applicato per eseguire la misura. Ovviamente i due effetti, positivo e negativo, sono in linea di principio entrambi sempre presenti in un ampio intervallo di concentrazioni, ma è ovvio che la formazione di coppie

ioniche, con conseguente effetto negativo sul valore di χ al crescere di C, prevale nelle soluzioni molto concentrate (non ideali).

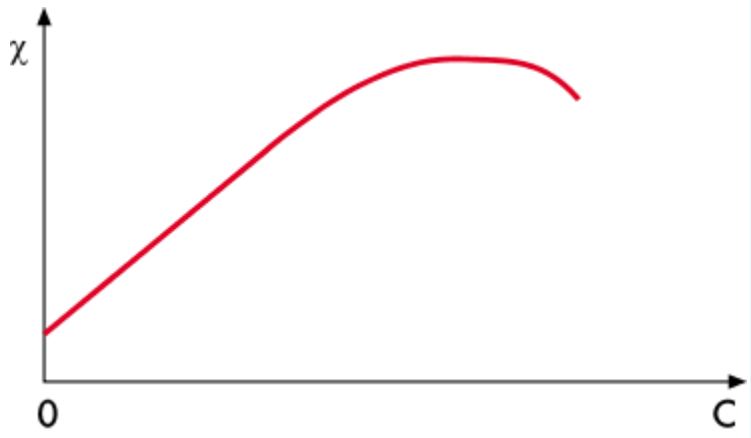


FIGURA 16.2 Andamento qualitativo della conduttanza specifica (χ) in funzione

Per confrontare il comportamento di diversi soluti è però utile usare una grandezza che si riferisce a soluzioni contenenti 1,0 equivalente di soluto. Questa grandezza viene chiamata **conduttanza equivalente** *ed è indicata con il simbolo Λ. Essa indica la capacità di condurre da parte di una soluzione che contiene disciolto 1,0 equivalente di elettrolita e che è posta tra due elettrodi paralleli, distanti l'uno dall'altro 1,0 cm. La conduttanza equivalente rappresenta un multiplo della conduttanza specifica ed in Figura 16.3 ciò viene evidenziato.*
Questo tipo di misura non viene in realtà eseguito e per determinare la conduttanza equivalente (Λ) di una soluzione elettrolitica se ne misura la conduttanza specifica (χ) che viene trasformata in conduttanza equivalente mediante la relazione seguente:

$$\Lambda = \chi \cdot 1000/N$$

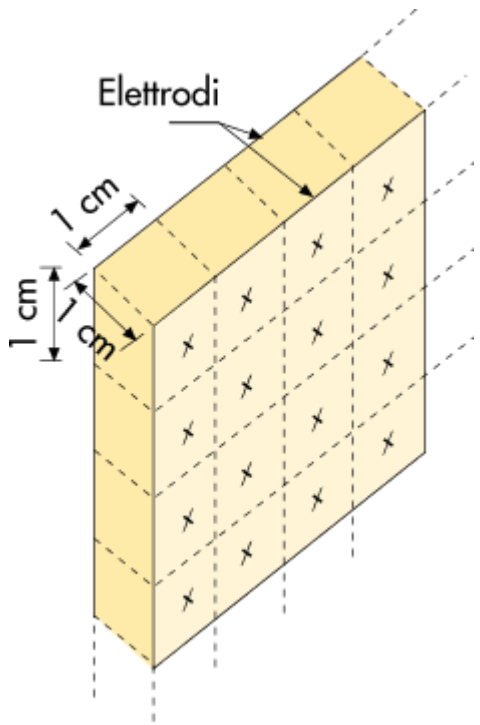


FIGURA 16.3 Descrizione schematica della relazione tra conduttanza specifica (χ) e conduttanza equivalente (Λ).

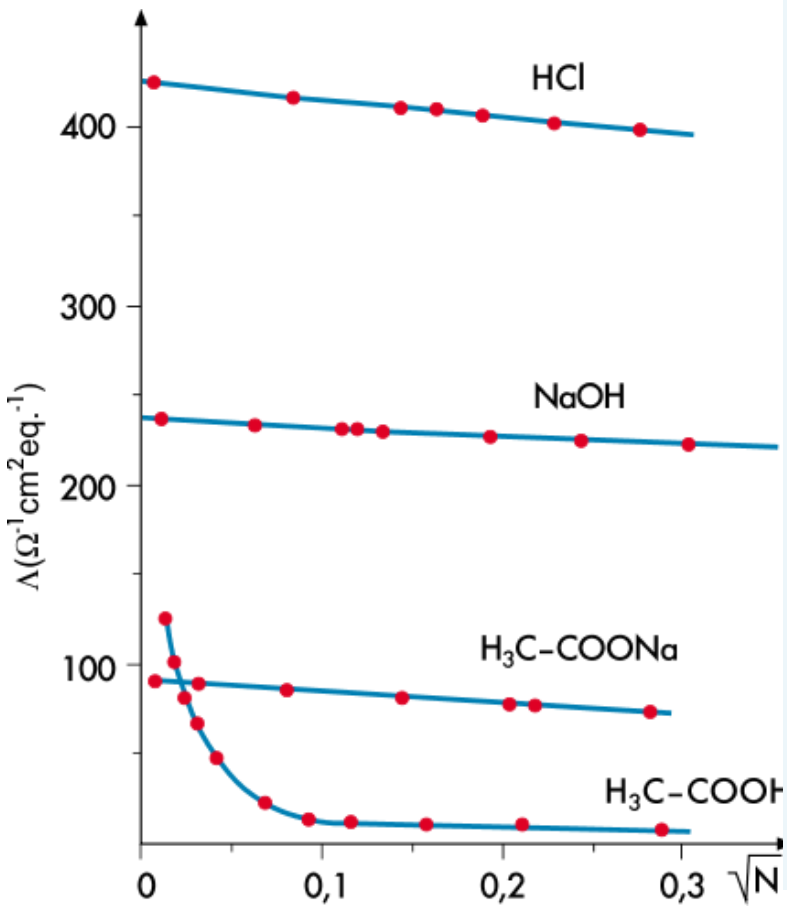


FIGURA 16.4 Andamento – della conduttanza equivalente (Λ) in funzione di √N per alcuni elettroliti forti (HCl, NaOH e CH3COONa) ed uno debole (CH3COOH).

dove 1000 è il fattore di conversione da litri a cm^3 *e N la normalità della soluzione. Il rapporto 1000/N rappresenta il volume di soluzione espresso in* cm^3 *che contiene disciolto un equivalente di elettrolita e le sue dimensioni sono* $eq^{-1} \cdot cm^3$.

Di conseguenza, le dimensioni di Λ sono $S \cdot cm^2\ eq^{-1}$ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot eq^{-1}$)*, mentre nel sistema SI, χ è espresso in* $S \cdot m^{-1}$ *e Λ in* $S \cdot m^2 \cdot eq^{-1}$.

La dipendenza della conducibilità dalla concentrazione fu studiata da molti scienziati tra i quali **F.W.G. Kohlrausch** *(1840–1910) che condusse delle determinazioni sperimentali accurate. Egli trovò che per* **gli elettroliti forti** *(α = 1), al diminuire della concentrazione, Λ tende ad assumere un valore limite costante che viene chiamato* **conduttanza equivalente limite** *o* **conduttanza a diluizione infinita** *(Λ_∞ o $\Lambda°$).*

La relazione trovata da Kohlrausch che lega la conduttanza, la conduttanza a diluizione infinita e la concentrazione è la seguente:

$$K = \frac{[P]}{[R]} = \frac{k_d}{k_i}$$

dove k è una costante determinata sperimentalmente che ingloba la temperatura, la carica elettrica dello ione, la costante dielettrica del mezzo e la viscosità della soluzione e Λ_∞ ha un valore caratteristico per ogni sostanza.
La relazione sperimentale precedente è rappresentata nella Figura 16.4.
Dall'osservazione della figura si può notare che è possibile eseguire un'estrapolazione sull'asse delle ordinate a concentrazione zero per gli elettroliti forti, mentre per quelli deboli ciò risulta impossibile. In questo modo, quindi, Λ_∞ può essere determinato soltanto per i primi.
Per gli elettroliti deboli si può utilizzare un altro metodo che risulterà chiaro dopo avere presentato **la legge della migrazione indipendente degli ioni**, *elaborata sempre da Kohlrausch, che dice:*

La conduttanza equivalente limite per gli elettroliti 1–1 valenti è data dalla somma delle conduttanze equivalenti limite del catione e dell'anione

Ciò può essere rappresentato dalla seguente relazione:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_\infty^{+} + \Lambda_\infty^{-}$$

Le due grandezze sono tra di loro indipendenti, cioè il contributo di un certo ione alla conduttanza equivalente limite è indipendente dalla presenza in soluzione dello ione di segno opposto. Nella Tabella 16.1 sono riportati i valori della conduttanza equivalente limite di alcuni elettroliti aventi stesso catione ma diverso anione e viceversa.
Utilizzando la legge di Kohlrausch è possibile ricavare il valore di Λ_∞ anche per gli elettroliti deboli poiché i contributi dei due ioni che li costituiscono possono essere ottenuti combinando opportunamente valori sperimentali relativi ad elettroliti forti. L'esempio che segue chiarisce meglio quanto detto.

TABELLA 16.1 Conduttanze equivalenti limite e loro differenza per alcune coppie di elettroliti che hanno in comune soltanto l'anione o il catione

Coppie di elettroliti che hanno in comune soltanto l'anione	Λ_∞	$\Delta\Lambda_\infty$
KOH	271,5	23,4
NaOH	248,1	
KI	150,3	23,4
NaI	126,9	
CH_3COOK	114,4	23,4
CH_3COONa	91,0	
Coppie di elettroliti che hanno in comune soltanto il catione	**Λ_∞**	**$\Delta\Lambda_\infty$**
HCl	426,0	21,0
HF	405,0	
NaCl	126,4	21,0
NaF	105,4	
NH_4Cl	150,0	21,0
NH_4F	129,0	

ESEMPIO 16.2

Dati i seguenti valori di Λ_∞ a 25°C:

$$KNO_3 = 145{,}0\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1}$$
$$HNO_3 = 421{,}0\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1}$$
$$CH_3COOK = 114{,}4\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1}$$

Calcolare la Λ_∞ dell'acido acetico, CH_3COOH, alla temperatura di 25°C.

Applicando la legge della migrazione indipendente degli ioni ai tre elettroliti si ha:

$$\Lambda_{\infty(K^+)} + \Lambda_{\infty(NO_3^-)} = 145{,}0\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1} \quad (1)$$
$$\Lambda_{\infty(H^+)} + \Lambda_{\infty(NO_3^-)} = 421{,}0\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1} \quad (2)$$
$$\Lambda_{\infty(K^+)} + \Lambda_{\infty(CH_3COO^-)} = 114{,}4\ S \bullet cm^2 \bullet eq^{-1} \quad (3)$$

La Λ_∞ di CH_3COOH è data da:

$$\Lambda_{\infty(CH_3COOH)} = \Lambda_{\infty(H^+)} + \Lambda_{\infty(CH_3COO^-)}$$

Osservando le relazioni da (1) a (3) si vede che il valore di $\Lambda_\infty(CH_3COOH)$ può essere ottenuto da una combinazione lineare delle stesse e precisamente sottraendo alla (3) la (1) e sommando la (2):

$$\begin{array}{rl} \Lambda_{\infty(K^+)} + \Lambda_{\infty(CH_3COO^-)} & = 114{,}4\ S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1} \\ -\ \Lambda_{\infty(K^+)} - \Lambda_{\infty(NO_3^-)} & = -\ 145{,}0\ S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1} \\ +\ \Lambda_{\infty(H^+)} + \Lambda_{\infty(NO_3^-)} & = 421{,}0\ S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1} \\ \hline \Lambda_{\infty(H^+)} + \Lambda_{\infty(CH_3COO^-)} & = 390{,}4\ S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1} \end{array}$$

Quindi la Λ_∞ di CH_3COOH è:

$$\Lambda_{\infty(CH_3COOH)} = 390{,}4\ S \cdot cm^2 \cdot eq^{-1}$$

Tenendo conto che Λ_∞ per un elettrolita debole rappresenta il valore di conduttanza equivalente che esso avrebbe se fosse completamente dissociato e che la sua conduttanza, a temperatura costante, è proporzionale al numero di ioni che si trovano tra gli elettrodi di una ipotetica cella conduttometrica, si ha:

$$\Lambda = \alpha\Lambda_\infty; \quad e \quad \alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$$

*dove α è il grado di dissociazione dell'elettrolita debole nella soluzione considerata. Con una semplice misura di χ è possibile determinare Λ e quindi α utilizzando le relazioni viste sopra. La conoscenza del grado di dissociazione permette di stabilire la natura del soluto. Infatti se α = **0** il soluto è un* **non–elettrolita**, *se α= **1** esso è un* **elettrolita forte** *(completamente dissociato), ed infine se **0** < α< **1** esso è un* **elettrolita debole**.

Per gli elettroliti deboli, conoscendo il valore di α, è possibile determinare la costante termodinamica dell'equilibrio di dissociazione, K. Ad esempio, se si

suppone che il soluto sia un acido debole, genericamente indicato HA, di concentrazione C_a, si può scrivere il seguente schema:

	HA	$+\ H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+\ A^-$
situazione iniziale:	C_a			
situazione finale:	$C_a - \alpha C_a$		αC_a	αC_a

Sostituendo opportunamente nella K_a, costante termodinamica dell'equilibrio di dissociazione dell'acido, si ha:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha C_a \cdot \alpha C_a}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_a}{1-\alpha}$$

Questa relazione è detta **legge di Ostwald** *e, se α è trascurabile rispetto ad 1, si può scrivere la seguente forma approssimata:*

$$K_a = \alpha^2 C_a$$

Tanto più bassa è la concentrazione della soluzione, tanto più alto deve essere il valore di α perché K_a si mantenga costante. Questa legge viene anche detta legge della diluizione perché mette in relazione il grado di dissociazione di un elettrolita debole con la sua concentrazione. Per soluzioni molto diluite e se l'acido è estremamente debole questa relazione non può essere utilizzata perché non si possono trascurare gli H_3O^+ provenienti dalla dissociazione autoprotolitica dell'acqua.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.2 Autoionizzazione dell'acqua

Prima di trattare i casi più importanti di equilibri ionici in soluzione acquosa, utilizzando la teoria di Brönsted–Lowry che è la più utile per questo scopo, è necessario parlare dell'**equilibrio di autoionizzazione** (detto autoprotolitico) dell'acqua. Questo equilibrio, che deve essere considerato quando si sciolgono in essa uno o più soluti, si può schematizzare come segue:

$$\underset{\substack{\text{Acido}\\1}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Base}\\2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Acido}\\\text{coniugato 2}}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{Base}\\\text{coniugata 1}}}{OH^-}$$

Il comportamento dell'acqua è anfotero poiché alcune molecole cedono un protone comportandosi da acido mentre altre lo accettano comportandosi da base.

L'**anfoterismo** è tipico di molte specie e può essere spiegato in maniera semplice. Se si considera una sostanza generica XOH, un comportamento acido implicherebbe la rottura del legame O–H con formazione degli ioni XO^- ed H^+. Viceversa, nel caso di comportamento basico, avverrebbe la rottura del legame X–O con formazione di X^+ ed OH^-.

Il verificarsi di uno o dell'altro evento dipende dall'energia relativa dei legami X–O ed O–H, che a sua volta è legata direttamente alle caratteristiche chimiche di X (all'elettronegatività, se X è un elemento, o ad un effetto elettron–attrattore o elettron–repulsore,

detto induttivo, se X rappresenta un gruppo di atomi più complesso).
Nel caso in cui le energie dei legami X–O ed O–H sono simili, si può avere il fenomeno dell'anfoterismo, cioè la rottura può avvenire in entrambe le posizioni a seconda delle proprietà del solvente e/o della specie (acida o basica) con cui si fa avvenire la reazione. Un esempio di comportamento anfotero è dato da $Al(OH)_3$ (vedi Figura 16.5).
Per l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua, come per tutte le reazioni di equilibrio ionico, si può scrivere la seguente espressione:

$$K' = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2} = 3{,}25 \cdot 10^{-18}\ (\text{a } 25°\text{C})^2$$

Da misure di conducibilità elettrolitica risulta che la costante di equilibrio dell'acqua alla temperatura di 25°C è uguale a $3{,}25 \cdot 10^{-18}$, e questo valore molto basso indica che l'equilibrio è molto spostato a sinistra.
In queste condizioni la concentrazione molare dell'acqua (considerando la densità uguale ad $1\ g \cdot ml^{-1}$) può essere considerata praticamente costante ed essere così calcolata:

$$[H_2O] = \frac{10^3\ g \cdot l^{-1}}{18\ g \cdot mol^{-1}} = 55{,}5\ M$$

Allora l'espressione della K' può essere così riscritta:

$$K'\,[H_2O]^2 = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

in cui il prodotto K' $[H_2O]^2$ è una costante che viene indicata come K_W (il pedice "w" aiuta a ricordare che questa costante si riferisce all'acqua; infatti in inglese acqua si dice "water" ed in tedesco "wasser").

Questo prodotto, che prende il nome di **prodotto ionico dell'acqua**, è uguale a $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ alla temperatura di 25°C. Infatti:

$$K_w = 3{,}25 \cdot 10^{-18}\,(55{,}5)^2 = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$$

K_W aumenta con la temperatura perché il processo di autoionizzazione è endotermico ($\Delta H>0$). In Tabella 16.2 ne sono riportati alcuni valori a diverse temperature.

Dall'equilibrio di ionizzazione dell'acqua si ricava che in acqua pura $[H_3O^+]$ è uguale ad $[OH^-]$ e cioè:

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

da cui:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-14}} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

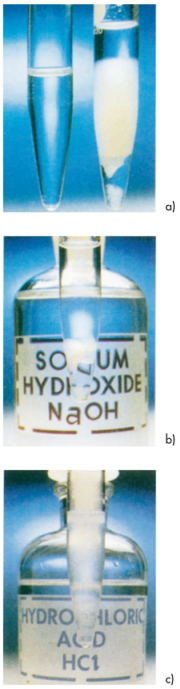


FIGURA 16.5 La natura anfotera di $Al(OH)_3$. (a) L'aggiunta di ammoniaca in soluzione acquosa ad un sale solubile di Al^{3+} produce un precipitato di $Al(OH)_3$. (b) Una successiva aggiunta di una base forte (NaOH) dissolve il precipitato di $Al(OH)_3$. Qui l'idrossido di alluminio si comporta da acido di Lewis nei confronti della base di Lewis OH^- e forma il sale solubile di sodio

dello ione complesso $[Al(OH)_4]^-$. (c) Un precipitato fresco di $Al(OH)_3$ è facilmente disciolto dall'aggiunta di un acido forte (HCl). In questo caso $Al(OH)_3$ si comporta da base di Brønsted.

2

Rappresentando l'equilibrio di autoionizzazione dell'acqua come:

$$\Psi = c_A\Psi_1 + c_B\Psi_2$$

si ha:

$$K' = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (a 25°C)}$$

TABELLA 16.2 Alcuni valori di K_w a varie temperature

Temperature (°C)	K_w	pK_w ($-\log K_w$)
0	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	14,94
10	$2{,}9 \cdot 10^{-15}$	14,53
20	$6{,}9 \cdot 10^{-15}$	14,16
25	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	14,00
35	$2{,}1 \cdot 10^{-14}$	13,68
45	$4{,}0 \cdot 10^{-14}$	13,40
50	$5{,}5 \cdot 10^{-14}$	13,26
60	$9{,}5 \cdot 10^{-14}$	13,02

Questo fatto si può anche esprimere dicendo che l'acqua pura è **neutra**. Invece, se $\mathbf{[H_3O^+] > 10^{-7}\ M}$, la soluzione acquosa è **acida**, mentre se $\mathbf{[H_3O^+] < 10^{-7}\ M}$, la soluzione è **alcalina o basica**. In questo modo si è trovata una base scientifica per definire acido, basico o neutro il comportamento di una generica soluzione acquosa.

La relazione $K_W = [H_3O^+][OH^-]$ è sempre valida; quindi se la concentrazione di H_3O^+ cresce, quella di OH^- si riduce e viceversa, in modo tale che K_W si mantenga costante, ed è possibile determinare facilmente la concentrazione di H_3O^+ quando sia nota quella di OH^- e viceversa quella di OH^- quando sia nota quella di H_3O^+:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \qquad \text{e} \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Per evitare di usare una notazione esponenziale per $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ si ricorre all'operatore **p** che corrisponde **all'opposto del logaritmo decimale** (–log):

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad e \quad pOH = -\log[OH^-]$$

Dal prodotto ionico, usando i logaritmi, si ricava:

$$-\log K_w = -\log([H_3O^+] \bullet [OH^-]) = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14$$

da cui:

$$pK_w = pH + pOH = 14; \qquad pH = pK_w - pOH; \qquad e \quad pOH = pK_w - pH$$

Una soluzione si definisce **neutra** quando:

$$\Lambda = \chi \bullet 1000/N$$

si definisce **acida** quando pH < 7 (ed il valore di pOH > 7), **alcalina** o **basica** quando pH > 7 (pOH < 7).
La conoscenza del pH permette di fare dei confronti immediati fra soluzioni aventi diversa acidità o basicità. Nei prossimi paragrafi si vedrà come determinarlo in situazioni più complesse dell'acqua pura.
In Figura 16.6 vengono riportati i valori orientativi del pH di alcune soluzioni acquose comuni.

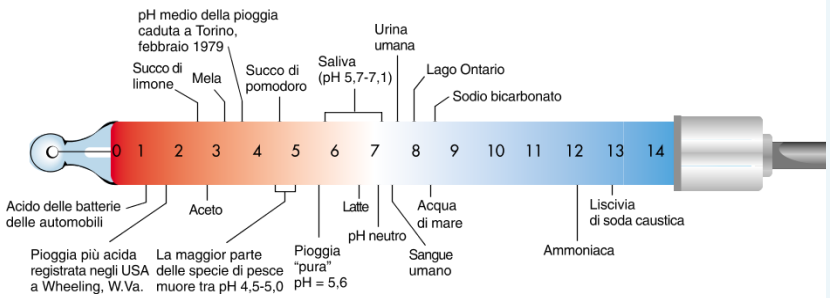


FIGURA 16.6 Valori orientativi di pH di alcune soluzioni acquose comuni.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.3 Soluzioni acquose contenenti acidi o basi forti, acidi o basi deboli monoprotici e poliprotici

La teoria degli acidi e delle basi di Brönsted–Lowry indica che la reazione acido–base è una reazione **di trasferimento protonico completo** o **incompleto** da un acido ad una base.

Se si considera come soluto un acido forte generico HA di concentrazione C_a, la reazione acido–base in acqua è la seguente:

Il lievito ch
polvere co
$Ca(H_2PO_4$
diidrogeno
Questo pu
con lo ione
idrogeno c
HCO_3^- , pre
come NaH
formare lo
HPO_4^{2-} ass
CO_2 e H_2O

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

situazione iniziale:	C_a			
situazione finale:				C_a

In questo libro useremo indifferentemente la freccia singola (→) o il segno di eguaglianza (=) soltanto se la reazione è completa, cioè se l'acido HA considerato è un acido questo caso, A^-, base coniugata dell'acido, è debole e non è in accettare un protone da H_3O^+ (che è l'acido coniugato di H riformare HA.

Se si vuole calcolare il pH di una soluzione di un acido forte considerare che gli ioni H_3O^+ provengono sia dall'acido cl

dissociazione autoprotolitica dell'acqua e che in una soluzione dev
sempre rispettata l'**elettroneutralità**, cioè **le cariche ioniche**
essere bilanciate. Nel caso di un generico acido forte,
concentrazione molare uguale a C_a, si può scrivere la seguente equ

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

o anche:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + C_a$$

Se la soluzione è sufficientemente concentrata ($C_a > 10^{-6}$ M), [O
essere trascurata rispetto a C_a e si ha che:

$$[H_3O^+] = C_a$$

da cui

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

Se invece si è in presenza di soluzioni molto diluite, cioè $C_a < 10^{-6}$ M, è necessario risolvere l'equazione di secondo grado che si ottiene bilanciando le cariche ioniche in cui l'incognita è $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C_a$$

e quindi:

$$[H_3O^+]^2 - C_a \bullet [H_3O^+] - K_w = 0$$

Il caso di una base forte, B, può essere trattato in maniera simile. Si può scrivere la seguente reazione acido–base in acqua:

Molti alime
prodotti di
domestico
contengon
deboli, cor
esempio l'
acetico (ne
e l'acido ci
succhi di fr

Le bevand
gassate s
sempre ac
come indic
questa bev

$$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$$

situazione iniziale: C_b

situazione finale: C_b

ed il seguente bilanciamento delle cariche ioniche:

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] = [H_3O^+] + C_b$$

In questo caso, se la soluzione è sufficientemente concentrata (C_b M), $[H_3O^+]$ si può trascurare rispetto a C_b e quindi si ha che:

$$[OH^-] = C_b$$

da cui

$$P_{int} = P_{est} + dP$$

e

$$pH = 14 - pOH$$

Se invece si è in presenza di soluzioni molto diluite, cioè C_b < 1c necessario risolvere l'equazione di secondo grado che si otti bilanciamento delle cariche ioniche in cui l'incognita è $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + C_b$$

e quindi:

$$[OH^-]^2 - C_b \bullet [OH^-] - K_w = 0$$

dietetica, c pH di circa

Molti prodc comune contengon deboli. Co esempi si

ESEMPIO 16.3

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) 2,0 • 10^{-2} M di HCl; b) 2,0 • 10^{-2} M di NaOH.

a) HCl è un acido forte completamente dissociato. Inoltre $C_a > 10^{-6}$ M e quindi:

$$pH = -\log C_a = -\log 2{,}0 \cdot 10^{-2} = 1{,}7$$

b) NaOH è una base forte completamente dissociata. Inoltre $C_b > 10^{-6}$ M e quindi:

$$pOH = -\log C_b = -\log 2{,}0 \cdot 10^{-2} = 1{,}7$$

$$pH = 14 - 1{,}7 = 12{,}3$$

considerar
l'ammonia
soluzione
i detergent
nei fertilizz
citrati e gli
nelle bibite
analcolich

ESEMPIO 16.4

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) 1,00 • 10^{-8} M di HCl; b) 1,00 • 10^{-8} M di

a) HCl è un acido forte completamente dissociato, ma in questo caso $C_a < 10^{-6}$ M non si può applicare la formula approssimata per il calcolo del pH. È necessario l'equazione di secondo grado che si ottiene dal bilanciamento delle cariche ionich l'incognita è $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C_a$$

e quindi:

$$[H_3O^+]^2 - 1{,}00 \cdot 10^{-8}[H_3O^+] - 1{,}00 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{10^{-16} + 4{,}00 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Scartando la soluzione negativa che non ha alcun significato da un punto di vista chi
ottiene che:

$$[H_3O^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ e } \text{pH} = 6{,}98$$

Bisogna notare che risolvendo come nell'Esempio 16.3 (pH = $-\log C_a$) si otterrebbe un
cioè un pH basico per una soluzione di un acido forte seppure molto diluita.
b) NaOH è una base forte completamente dissociata, ma in questo caso $C_b < 10^{-6}$ M
non si può applicare la formula approssimata per il calcolo del pH. È necessario r
l'equazione di secondo grado che si ottiene dal bilanciamento delle cariche ionich
l'incognita è $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + C_b$$

e quindi:

$$[OH^-]^2 - 1{,}00 \cdot 10^{-8} \cdot [OH^-] - 1{,}00 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{10^{-16} + 4{,}00 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Scartando la soluzione negativa che non ha alcun significato da un punto di vista chi
ottiene che:

$$E = (3{,}3 \cdot 10^{-19}\ \text{J/fotone}) \cdot (6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{fotoni/mol}) = 2{,}0 \cdot 10^{5}\ \text{J/m}$$

Bisogna notare che risolvendo come nell'Esempio 16.3 (pH = 14 – $\log C_b$) si otterrebb
= 6, cioè un pH acido per una soluzione di una base forte seppure molto diluita.

Se il soluto è un acido debole monoprotico generico HA di concen
C_a, si può scrivere il seguente schema per la reazione acido–base in

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

situazione iniziale:	C_a			
situazione finale all'equilibrio:	$C_a - x$		x	x

Si usa come simbolo la doppia freccia (⇄) poiché si è in presen
equilibrio chimico, cioè la base formata, A^-, è abbastanza forte
reagire con H_3O^+ per riformare il suo acido coniugato. Le concen
all'equilibrio di H_3O^+ ed A^- provenienti dalla dissociazione di l
uguali e vengono indicate con x. Bisogna ricordare che mentre gli a
basi forti sono elettroliti forti ($\alpha = 1$), gli acidi e le basi deb
elettroliti deboli ($\alpha < 1$).
La costante di equilibrio della reazione di sopra che ing
concentrazione dell'acqua viene chiamata K_a e si può scrivere n
seguente:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Anche in questo caso, come per la K_w, la concentrazione dell
considerata costante e quindi inglobata nella K_a.
Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie, si ha

$$K_a = \frac{x \bullet x}{C_a - x} = \frac{x^2}{C_a - x}$$

Se l'acido è tanto debole da poter trascurare x rispetto a C_a, cioè 10^{-3}, e se la concentrazione stechiometrica C_a è sufficienteme cioè $C_a > 10^{-3}$ M, la precedente espressione si riduce a:[3]

$$K_a = \frac{x^2}{C_a}$$

da cui, ricordando che x è uguale a $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 = K_a C_a$$

e quindi:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

e

$$pH = -1/2(\log K_a + \log C_a) = 1/2pK_a + 1/2pC_a$$

Nel caso in cui questa approssimazione non possa essere fatta, risolvere la seguente equazione di 2° grado ricavata dalla espressio vista prima:

$$[H_3O^+]^2 + K_a\,[H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Si ha, quindi:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^{\,2} + 4K_a C_a}}{2}$$

È ovvio che esisteranno due soluzioni dell'equazione di 2° grado, d sarà da scartare perché priva di significato da un punto di vista (perché negativa).

Per le basi deboli si può scrivere un equilibrio acido–base ed uno simile a quello già visto per gli acidi. Si supponga di considerare la coniugata dell'acido HA:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA$$

situazione iniziale:	C_b		
situazione finale all'equilibrio:	$C_b - x$	x	x

La costante di equilibrio di questa reazione viene chiamata K_b ed la concentrazione dell'acqua:

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

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie si ha:

$$K_b = \frac{x \bullet x}{C_b - x} = \frac{x^2}{C_b - x}$$

Se la base è tanto debole da poter trascurare x rispetto a C_b, cioè se $K_b < 10^{-3}$, e se la concentrazione stechiometrica C_b è sufficientemente alta, cioè $C_b > 10^{-3}$ M, la precedente espressione si riduce a:

$$K_b = \frac{x^2}{C_b}$$

da cui, ricordando che x è uguale a $[OH^-]$:

[3] È utile ricordare entramb condizio devono e verificate poter util la forma dell'equa 2° grado tratta, comunqu un meto grossola permette risolvere rapidame alcuni es

$$[OH^-]^2 = C_b K_b$$

e quindi:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

e

$$pOH = -1/2(\log K_b + \log C_b) = 1/2pK_b + 1/2pC_b$$

$$pH = 14 - 1/2pK_b - 1/2pC_b$$

Se questa approssimazione non può essere fatta, si deve risc
seguente equazione di II grado ricavata dalla K_b vista prima:

$$[OH^-]^2 + K_b\,[OH^-] - K_b C_b = 0$$

Si ha, quindi:

$$[OH^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^{\,2} + 4K_b C_b}}{2}$$

Sostituendo ad $[OH^-]$, che compare nell'espressione di K_b, i
$K_w/[H_3O^+]$ si ottiene:

$$K_b = \frac{[HA]\,K_w}{[A^-]\,[H_3O^+]}$$

[HA] 1 Come si può notare il rapporto $\frac{[HA]}{[A^-][H_2O^+]}$ corrisponde
quindi:

$$\mathbf{K_b = \frac{K_w}{K_a}} \qquad \text{e} \qquad \mathbf{K_a\,K_b = K_w}$$

Questa importantissima relazione, di validità generale, lega la cos
equilibrio di un acido debole con quella della sua base coniugata.
in seguito che essa può essere usata per calcolare il pH di particola
ionici.
Come si vede in Tabella 16.3, esiste una grande variabilità nella
degli acidi e delle basi. La forza dipende dal tipo di legame che esi
molecola e da eventuali effetti strutturali che possono rinfo
indebolire legami H–O–. Nell'Inserto 16.2 saranno discussi alcun
che mettono in evidenza come gli effetti strutturali possono influe
forza di un acido.

TABELLA 16.3 Elenco di alcuni acidi e basi forti e deboli e relativi valori di K_a e di K_b alla temperatu

			K_a	K_b
$HClO_4 + H_2O$	$\rightarrow$	$H_3O^+ + ClO_4^-$	—	
$HCl + H_2O$	$\rightarrow$	$H_3O^+ + Cl^-$	—	
$HNO_3 + H_2O$	$\rightarrow$	$H_3O^+ + NO_3^-$	—	
$H_2SO_4 + H_2O$	$\rightarrow$	$H_3O^+ + HSO_4^-$	—	
$H_2C_2O_4 + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$	
$HC_2O_4^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + H_2C_2O_4$		$1{,}7 \cdot 10^{-13}$
$HSO_4^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	
$SO_4^{2-} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HSO_4^-$		$7{,}7 \cdot 10^{-13}$
$H_3PO_4 + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	
$H_2PO_4^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + H_3PO_4$		$1{,}4 \cdot 10^{-12}$
$[Fe(OH_2)_6]^{3+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + [Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	
$[Fe(OH_2)_5OH]^{2+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + [Fe(OH_2)_6]^{3+}$		$1{,}7 \cdot 10^{-12}$
$HF + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + F^-$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	
$F^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HF$		$1{,}5 \cdot 10^{-11}$
$HNO_2 + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + NO_2^-$	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	
$NO_2^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HNO_2$		$2{,}0 \cdot 10^{-11}$
$HCOOH + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HCOO^-$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	
$HCOO^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HCOOH$		$4{,}8 \cdot 10^{-11}$
$[Cr(OH_2)_6]^{3+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + [Cr(OH_2)_5OH]^{2+}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	
$[Cr(OH_2)_5OH]^{2+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + [Cr(OH_2)_6]^{3+}$		$6{,}7 \cdot 10^{-11}$
$C_6H_5COOH + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	
$C_6H_5COO^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + C_6H_5COOH$		$1{,}5 \cdot 10^{-10}$
$CH_3COOH + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	
$CH_3COO^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + CH_3COOH$		$5{,}5 \cdot 10^{-10}$
$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + [Al(OH_2)_5OH]^{2+}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	
$[Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + [Al(OH_2)_6]^{3+}$		$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
$CO_2 + 2\,H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HCO_3^-$	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	
$HCO_3^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + CO_2 + H_2O$		$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
$H_2S + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HS^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	
$HS^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + H_2S$		$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
$H_2PO_4^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	
$HPO_4^{2-} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + H_2PO_4^-$		$1{,}6 \cdot 10^{-7}$
$HClO + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + ClO^-$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$	
$ClO^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HClO$		$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
$NH_4^+ + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + NH_3$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$	
$NH_3 + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + NH_4^+$		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
$HCN + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + CN^-$	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	
$CN^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HCN$		$2{,}0 \cdot 10^{-5}$
$HCO_3^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	
$CO_3^{2-} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HCO_3^-$		$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
$H_2O_2 + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + HO_2^-$	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$	
$HO_2^- + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + H_2O_2$		$4{,}2 \cdot 10^{-3}$
$HPO_4^{2-} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	
$PO_4^{3-} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$OH^- + HPO_4^{2-}$		$4{,}5 \cdot 10^{-2}$

La tabella è organizzata in modo tale che la forza acida, legata al
K_a, decresca dall'alto verso il basso, mentre la forza basica, legata
di K_b, cresca dall'alto verso il basso. Pertanto, al diminuire de
dell'acido, aumenta la forza della rispettiva base coniugata e vicev
acidi compresi fra il primo ed il quarto posto sono considerati fort
i corrispondenti anioni ClO_4^-, Cl^- , NO_3^-, HSO_4^- hanno proprietà
modestissime o nulle.
Sono considerati acidi di media forza quelli compresi tra il quinto e
posto, mentre sono classificati come acidi deboli quelli compre
nono ed il diciannovesimo posto e sono debolissimi i rimanenti.
corretto della tabella consente di prevedere se una reazione aci
può avvenire o meno.
Vediamo ora tre esempi:

1) Può l'HF reagire con Cl^- secondo il seguente schema?

$$\underset{\text{Acido debole}}{HF} + Cl^- \longrightarrow \underset{\text{Acido forte}}{HCl} + F^-$$

Questa reazione non può avvenire in quanto, essendo HF un acido
non può formare un acido più forte come l'HCl dalla base Cl^-.

2) Può l'acido formico, HCOOH, reagire con l'ammoniaca, sec
seguente reazione?

$$\underset{\substack{\text{Acido formico}\\ \text{(Ac. metanoico)}\\ \text{(Acido più forte}\\ \text{dell'acido } NH_4^+)}}{HCOOH} + \underset{\substack{\text{Ammoniaca}\\ \text{(Base più forte}\\ \text{della base } HCOO^-)}}{NH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Formiato}\\ \text{(Metanoato)}\\ \text{Base}}}{HCOO^-} + \underset{\substack{\text{Am}\\ \text{A}}}{N}$$

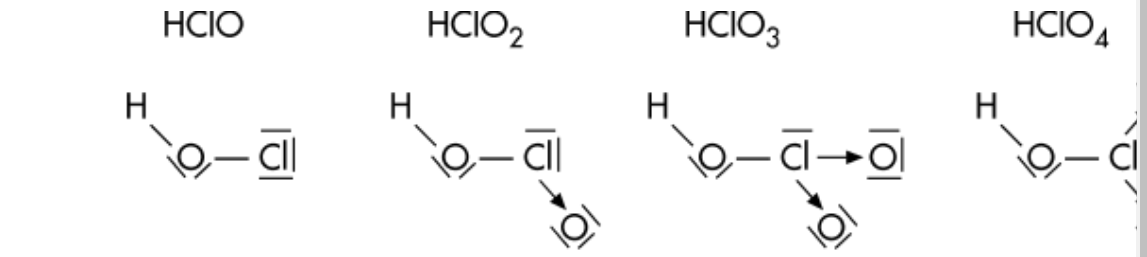
La reazione avviene nel senso indicato perché l'acido formico è p
dell'acido NH_4^+ ($K_{a(HCOOH)} > K_{a(NH_4^+)}$) e l'ammoniaca, NH
base più forte della base formiato, $HCOO^-$($K_{b(NH_3)} > K_{b(HCOO^-}$
3) Può l'H_2S formare HNO_2 da una soluzione di ioni nitrito
secondo la seguente reazione?

$$\underset{\text{Acido più debole}}{H_2S} + \underset{\text{Base più debole}}{NO_2^-} \longrightarrow \underset{\text{Acido più forte}}{HNO_2} + \underset{\text{Base più forte}}{HS^-}$$

H_2S è un acido più debole di HNO_2($K_{a(H_2S)} < K_{a(HNO_2)}$) e qu
può protonare la sua base coniugata NO_2^- ; a sua volta, NO_2^- ; è u
troppo debole per strappare un protone ad H_2S per forma
$\left(K_{b\,(NO_2^-)} < K_{b(HS^-)}\right)$. La reazione avverrà nel senso opposto
scritto.

INSERTO 16.2 Influenza dei fattori strutturali sulla degli acidi e delle basi

Da quanto visto precedentemente, la forza degli acidi e delle basi può variare mo
esempio, i valori di K_a degli acidi ossigenati del cloro sono i seguenti:



K_a	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$	10^{-2}	*Forte*	*Fortissi*

*Osservando le formule di struttura dei vari acidi, ci si rende conto che il legame H indebolisce all'aumentare del numero dei legami –Cl→O perché l'ossigeno, essend elettronegativo, "attira" su di sé gli elettroni, rendendo il legame sempre più polar quindi più facile da spezzare da parte dell'acqua. Quindi, all'***aumentare degli at ossigeno, la forza acida aumenta** *e questo è un comportamento generale di ossiacidi. Analogamente si può spiegare la differenza tra HNO_2 che è un acido debol $5{,}1 \cdot 10^{-4}$), ed HNO_3, che è un acido forte.*

L'elettronegatività è un fattore importante che aiuta a prevedere qualitativamente degli acidi anche nel caso in cui è presente uno stesso numero di atomi di ossigeno ma centrale è diverso. Si osservi il seguente schema dove sotto ogni valore di K_a è in valore dell'elettronegatività di Pauling per l'elemento centrale:

H_3AsO_4	H_3PO_4	HIO_4	$HClO_4$
$K_{a1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$K_{a1} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$K_a = 2 \cdot 10^{-2}$	*Forte*
$(x_{As} = 2{,}0)$	$(x_P = 2{,}1)$	$(x_I = 2{,}5)$	$(x_{Cl} =$

Si può notare che la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività de centrale. Infatti, si ha una polarizzazione sempre più grande del legame H–O comporta, come detto sopra, una rottura più facile del legame.

Nel caso di una serie di acidi organici (vedi Capitolo 20) che differiscono soltant numero di sostituenti elettronegativi (ad esempio atomi di Cl) nella catena principa una forza acida crescente all'aumentare del numero di questi ultimi:

CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	Cl_3CCO
Acido acetico	*Acido cloro acetico*	*Acido dicloro acetico*	*Acido tri acetico*
$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$K_a = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$	*Forte*

Infatti, il legame H–O– diventa sempre più polarizzato per effetto della presenza di cloro.

ESEMPIO 16.5

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M di HCOOH ($K_a = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$); 10^{-2} M di NH_3 ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

a) L'acido formico è un acido debole che in acqua dà luogo al seguente equilibrio acido

$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HC$$

situazione iniziale:	C_a		
situazione finale all'equilibrio:	$C_a - x$		x

La costante di equilibrio di questa reazione, K_a, è la seguente:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie si ha:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{2{,}0 \cdot 10^{-2} - x} = \frac{x^2}{2{,}0 \cdot 10^{-2} - x} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

Poiché in questo caso l'acido è sufficientemente debole da poter trascurare x rispetto a $K_a < 10^{-3}$, e la concentrazione stechiometrica C_a è sufficientemente alta, cioè $C_a > 1$ la precedente espressione si riduce a:

$$K_a = \frac{x^2}{2{,}0 \cdot 10^{-2}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

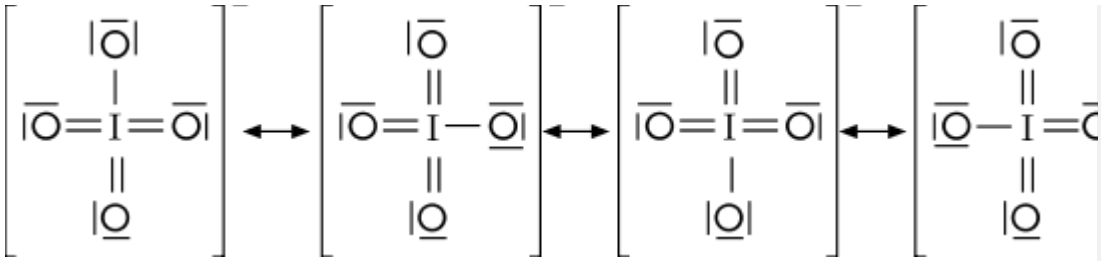
da cui, ricordando che x è uguale a $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^2 = 4{,}2 \cdot 10^{-6}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{4{,}2 \cdot 10^{-6}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

e pH = 2,7

b) L'ammoniaca è una base debole che in acqua dà luogo al seguente equilibrio acido–



La costante di equilibrio di questa reazione, K_b, è la seguente:

$$K_b = \frac{[OH^-]\,[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie si ha:

$$K_b = \frac{x \bullet x}{C_b - x} = \frac{x^2}{C_b - x} = 1{,}8 \bullet 10^{-5}$$

Poiché in questo caso la base è sufficientemente debole da poter trascurare x rispetto a $K_b < 10^{-3}$, e la concentrazione stechiometrica C_b è sufficientemente alta, cioè $C_b >$ 1 la precedente espressione si riduce a:

$$K_b = \frac{x^2}{3{,}0 \bullet 10^{-2}} = 1{,}8 \bullet 10^{-5}$$

da cui ricordando che x è uguale a $[OH^-]$:

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

e quindi:

$$[OH^-] = \sqrt{5{,}4 \bullet 10^{-7}} = 7{,}3 \bullet 10^{-4}\ mol \bullet l^{-1}$$
$$pOH = -\log 7{,}3 \bullet 10^{-4} = 3{,}1$$
$$pH = 14 - 3{,}1 = 10{,}9$$

ESEMPIO 16.6

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M di HIO_4 ($K_a = 2{,}30 \cdot 10^{-2}$); 10^{-5} M di metilammina ($K_b = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$).

a) L'acido periodico [Iodato(VII) di idrogeno] è un acido debole che in acqua dà l seguente equilibrio acido–base:

$$HIO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + I$$

situazione iniziale:	C_a		
situazione finale all'equilibrio:	$C_a - x$		x

La costante di equilibrio di questa reazione, K_a, è la seguente:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[IO_4^-]}{[HIO_4]} = 2{,}30 \cdot 10^{-2}$$

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie si ha:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{C_a - x} = \frac{x^2}{1{,}50 \cdot 10^{-2} - x} = 2{,}30 \cdot 10^{-2}$$

In questo caso non si può trascurare x rispetto a C_a, poiché anche se $C_a > 10^{-3}$ M, K 3. Si deve risolvere quindi la seguente equazione di secondo grado:

$$x^2 + 2{,}30 \cdot 10^{-2}x - 3{,}45 \cdot 10^{-4} = 0$$

Scartando la soluzione negativa, si ha:

$$[H_3O^+] = x = \frac{-2{,}30 \cdot 10^{-2} + \sqrt{5{,}29 \cdot 10^{-4} + 13{,}8 \cdot 10^{-4}}}{2} = 1{,}03 \cdot 10^{-2}\ \text{m}$$

Allora:

$$pH = -\log 1{,}03 \cdot 10^{-2} = 1{,}99$$

b) La metilammina è una base debole che in acqua dà luogo al seguente equilibric base:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ +$$

situazione iniziale:	C_b	
situazione finale all'equilibrio:	$C_b - x$	x

La costante di equilibrio di questa reazione, K_b, è la seguente:

$$K_b = \frac{[OH^-]\,[CH_3NH_3^+]}{[CH_3NH_2]}$$

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie, si ha:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{C_b - x} = \frac{x^2}{2{,}5 \cdot 10^{-5} - x} = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$$

In questo caso non si può trascurare x rispetto a C_b, poiché $K_b < 10^{-3}$, ma $C_b < 10^{-}$ deve risolvere la seguente equazione di secondo grado:

$$x^2 + 5{,}2 \cdot 10^{-4}\, x - 1{,}3 \cdot 10^{-8} = 0$$

Scartando la soluzione negativa, si ha:

$$[OH^-] = x = \frac{-5{,}2 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{27 \cdot 10^{-8} + 5{,}2 \cdot 10^{-8}}}{2} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

Quindi:

$$20.000\ \text{Pa} = 20.000\ \text{Pa}/133{,}3\ \text{Pa} \cdot \text{torr}^{-1} = 150\ \text{torr}$$

Come si può notare, pur essendo la metilammina una base debole, l'equilibrio è molto verso destra perché la soluzione è molto diluita (vedi legge di Ostwald, Inserto 16.1).

ESEMPIO 16.7

Calcolare il pH e la costante K_a di una soluzione di acido benzoico, C_6H_5COOH, costi 0,122 g/100 ml di soluzione, sapendo che il grado di dissociazione è α = 0,08.

L'acido benzoico subisce in acqua la seguente dissociazione:

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5$$

situazione iniziale:	C_a		
situazione finale all'equilibrio:	$C_a - \alpha C_a$	αC_a	α

La molarità dell'acido è:

$$C_a = \frac{0{,}122\text{g}/122{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0{,}100\ \text{l}} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{M}$$

per cui:

$$[H_3O^+] = \alpha C_a = 0{,}08 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-2} = 8{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Allora:

$$pH = -\log 8{,}0 \cdot 10^{-4} = 3{,}1$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha} = \frac{(0{,}08)^2 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-2}}{1 - 0{,}08} = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$$

Consideriamo ora gli acidi e le basi diprotici, cioè del tipo H_2A e
Come nel caso di quelli monoprotici si deve distinguere tra acid
forti e acidi e basi deboli.

Per gli acidi forti, come ad esempio H_2SO_4 (e pochi altri), e pe
forti, come ad esempio $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, ecc., il pH può essere
facilmente a partire dalla concentrazione iniziale, che indichiam
per un generico acido e con C_b per una generica base.
Nel caso di un acido forte in acqua si ha:

$$H_2A + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + A^{2-}$$

per cui, in soluzioni non troppo diluite:

$$[H_3O^+] = 2C_a \quad \text{e} \quad pH = -\log(2 \bullet C_a)$$

Nel caso di una base forte, invece si ha:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_{2\,(g)}$$

e quindi, analogamente a quanto visto per gli acidi:

$$[OH^-] = 2C_b; \quad pOH = -\log(2C_b) \quad \text{e} \quad pH = 14 - pOH.$$

ESEMPIO 16.8

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) H_2SO_4 $0{,}5 \bullet 10^{-3}$ M; b) $Ba(OH)_2$ $1{,}00 \bullet 1$
Si consideri l'acido solforico un acido diprotico forte (si vedrà nell'Esempio 16.9 che
un'approssimazione che non sempre può essere fatta).

a) L'acido solforico può essere considerato un acido forte diprotico:

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

Quindi:

$$pH = -\log 2C_a = -\log 1{,}00 \bullet 10^{-3} = 3$$

b) La base forte $Ba(OH)_2$ si dissocia nel modo seguente:

$$Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\ OH^-$$

Quindi:

$$pOH = -\log 2C_b = -\log 2{,}00 \bullet 10^{-2} = 1{,}7 \quad e \quad pH = 14{,}0 - 1{,}7 = 12$$

Per gli acidi deboli poliprotici (e le basi deboli poliprotic
determinare il pH e la concentrazione delle varie specie pre
soluzione, bisogna prendere in considerazione l'esistenza di vari
acido–base. Consideriamo ad esempio l'acido triprotico H_3AsO
arsenico o arseniato(V) di triidrogeno. I tre equilibri di dissociazi
le corrispondenti espressioni di K_{a1}, K_{a2} e K_{a3}) a cui esso dà
acqua sono i seguenti:

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 7$$

$$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\,[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 1,$$

$$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_3O^+$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+]\,[AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 3,9$$

Nel primo equilibrio, la specie H_2AsO_4 è la base coniugata di H_3A
essa è un acido rispetto ad $HAsO_4$, che si forma nel secondo ec
Quest'ultima, a sua volta funge da acido nel terzo equilibrio, risp
base AsO_4 . Come si vede, le specie H_2AsO_4 ed $HAsO_4$ ha

comportamento anfotero perché si comportano sia da acido che d
seconda della reazione considerata.
Per gli acidi poliprotici bisogna notare che in generale K_{a1} è m
elevata (generalmente 10^4–10^5 volte) rispetto a K_{a2}, questa è a s
molto più elevata della eventuale K_{a3} e così via.
Per questo motivo il pH di una soluzione di un acido poliprotico pu
calcolato limitandosi a prendere in considerazione gli ion
provenienti dalla prima ionizzazione, utilizzando quindi la K_{a1}.
invece, si deve determinare la concentrazione delle altre specie ic
essenziale tenere conto anche delle altre costanti di equilibrio. Gl
che seguono illustrano quanto detto.

ESEMPIO 16.9

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni: a) H_2SO_4 10^{-4} M e b) H_2SO_4 0,150 M.
solforico è totalmente ionizzato in acqua in ioni H_3O^+ e HSO_4^-, mentre HSO_4^- si
secondo un equilibrio la cui costante è $K_{a2H_2SO_4} = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$.

a) Quando la concentrazione di acido solforico è sufficientemente bassa (< 10^{-3} I
come già detto, può essere considerato un acido forte diprotico. Questo esempio ci
comprendere questo fatto. Calcoleremo prima il pH considerando la prima disso
completa e la seconda parziale utilizzando la $K_{a2H2SO4}$ e poi considerando
solforico come se fosse diprotico forte:

1) Gli ioni H_3O^+ provengono da due distinte ionizzazioni

	H_2SO_4 +	H_2O ⟶	H_3O^+ +	HSO_4^-
situazione iniziale:	C_a			
situazione finale:	—		C_a	C_a

	HSO_4^- +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	SO_4^{2-}
situazione iniziale:	C_a		C_a	–
situazione finale all'equilibrio:	$C_a - x$		$C_a + x$	x

$$K_{a2H_2SO_4} = \frac{[H_3O^+]\,[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(C_a + x)\,(x)}{(C_a - x)} = \frac{(10^{-4} + x)\,(x)}{(10^{-4} - x)} = 1,$$

In questo caso non si può trascurare x rispetto a C_a, poiché $K_a > 10^{-3}$ e $C_a < 10^{-3}$ M.
risolvere la seguente equazione di secondo grado:

$$x^2 + 1{,}2 \cdot 10^{-2}\,x - 1{,}2 \cdot 10^{-6} = 0$$

Scartando la soluzione negativa, si ha:

$$x = 9{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = C_a + x = 10^{-4} + 9{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}98 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$pH = -\log 1{,}98 \cdot 10^{-4} = 3{,}70$$

2) Nel secondo caso considerando l'acido solforico diprotico forte secondo la seguente r
globale di dissociazione, si ha:

$$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Quindi:

$$[H_3O^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ e } pH = 6{,}98$$

Come si può notare il valore di pH calcolato nei due modi visti è praticamente lo quindi l'acido solforico in concentrazione 10^{-4} M può essere considerato, con approssimazione, come diprotico forte.

b) In questo caso la concentrazione dell'acido solforico non è sufficientemente bassa esso non può essere considerato diprotico forte.
Gli ioni H_3O^+ provengono dalle due distinte ionizzazioni

	H_2SO_4 +	H_2O ⟶	H_3O^+ +	HSO_4^-
situazione iniziale:	0,150			
situazione finale:	–		0,150	0,150

	HSO_4^- +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	SO_4^{2-}
situazione iniziale:	0,150		0,150	–
situazione finale				
all'equilibrio:	0,150 – x		0,150 + x	x

$$K_{a2H_2SO_4} = \frac{[H_3O^+]\,[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0{,}150 + x)\,(x)}{(0{,}150 - x)} = 1{,}2$$

In questo caso si deve risolvere la seguente equazione di secondo grado:

$$x^2 + 0{,}162\,x - 1{,}8 \cdot 10^{-3} = 0$$

che risolta dà due soluzioni, di cui una negativa da scartare e l'altra $x = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$.
Quindi:

$$[H_3O^+] = (0{,}15 + 0{,}01)\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0{,}16\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{e} \quad pH = -\log 0{,}16 =$$

Come si può vedere la quantità di H_3O^+ proveniente dalla seconda dissociazione piccola rispetto a quella proveniente dalla prima. Di conseguenza è possibile, in ques trascurare la seconda ionizzazione, come per gli acidi diprotici deboli. Infatti se si tra seconda dissociazione, si ottiene:

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

che è un valore praticamente uguale a quello calcolato considerando le due dissociazio

ESEMPIO 16.10

Calcolare il pH e la concentrazione di ioni S^{2-} in una soluzione 0,025 M di H_2S, sape le costanti di dissociazione del solfuro di idrogeno (acido solfidrico) hanno i seguent $K_{a1H2S} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2H2S} = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$.

Dalla prima dissociazione:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

si può calcolare la concentrazione di ioni H_3O^+ utilizzando la K_{a1H2S}:

$$[H_3O^+] = [HS^-] \cong \sqrt{K_{a1H_2S}\, C_a} = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-7}(0{,}025)} = 5{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mo}$$

$$pH = -\log 5{,}0 \cdot 10^{-5} = 4{,}3$$

Per effetto della seconda dissociazione:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$$

una parte x degli ioni HS^- si trasforma in H_3O^+ e S^{2-}. Si avrà quindi:

$$[H_3O^+] = 5{,}0 \cdot 10^{-5} + x; \qquad [HS^-] = 5{,}0 \cdot 10^{-5} - x; \qquad [S^{2-}] = x$$

Utilizzando la seconda costante di dissociazione e facendo le opportune sostituzioni si h

$$K_{a2H_2S} = \frac{[H_3O^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{(5{,}0 \cdot 10^{-5} + x) \cdot x}{(5{,}0 \cdot 10^{-5} - x)} = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$$

Dato il valore molto basso di K_{a2H2S} , x può essere trascurato rispetto a $5{,}0 \cdot 10^{-5}$, p può scrivere:

$$K_{a2H_2S} \cong \frac{(5{,}0 \bullet 10^{-5}) \bullet x}{(5{,}0 \bullet 10^{-5})} = x = 1{,}2 \bullet 10^{-13}$$

E quindi:

$$Li^+(g) + F^-(g) \longrightarrow LiF(s)$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.4 Gli equivalenti di acidi, basi e sali

Nel Capitolo 1 è stato introdotto il concetto di peso equivalente definito come: *"La quantità in grammi di un elemento o di una sostanza che reagisce con 1 grammo di idrogeno o che è equivalente alla massa di qualsiasi altro elemento che a sua volta reagisce con 1 grammo di idrogeno"*.

Se si vuole trovare il peso equivalente di acidi, basi e sali, si applica opportunamente la definizione generale.

Per gli acidi e le basi basta trovare l'equivalenza **tra 1 grammo di idrogeno e la massa di 1 mole di protoni** (ricordiamo che gli acidi sono donatori di protoni, mentre le basi sono accettori di protoni). Si può quindi scrivere il seguente schema:

$$\begin{array}{ccccc} H^+ & + & e^- & \longrightarrow & H \\ 1\text{ mole} & & 1\text{ mole} & & 1\text{ mole} \\ 1\text{ g} & & 1\text{ mole} & & 1\text{ g} \end{array}$$

Quindi 1 g di idrogeno corrisponde (è equivalente) ad 1 mole di protoni, per cui si possono ricavare le seguenti definizioni:

Il peso equivalente di un acido è quella quantità in grammi che può donare 1 mole di protoni ad una base

Il peso equivalente di una base è quella quantità in grammi che può accettare 1 mole di protoni da un acido

Ad esempio, il peso equivalente di HCl è uguale alla sua mole perché esso può cedere soltanto un protone ad una base. H_3PO_4,

invece, può avere tre pesi equivalenti, uno uguale alla sua mole, un altro ad 1/2 ed un altro ad 1/3 della sua mole, a seconda del numero di protoni coinvolti nella reazione acido–base considerata.
Per i sali basta osservare che essi sono formati da cationi e da anioni: per esempio, per neutralizzare la carica di una mole di un catione monovalente, è necessaria 1 mole di elettroni, che come abbiamo visto nel precedente schema, corrisponde ad 1 grammo di idrogeno. Quindi si ha la seguente definizione:

Il peso equivalente di un sale corrisponde alla massa della mole diviso la carica totale dei cationi (o degli anioni) presenti nella sua formula

Ad esempio, il peso equivalente di NaCl è uguale alla massa della mole perché esso si dissocia come segue: $NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$; quello di $Al_2(SO_4)_3$ è 1/6 della sua mole ($Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$) ed infine quello di $FeCl_3$ è 1/3 della sua mole ($FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3\ Cl^{-}$).

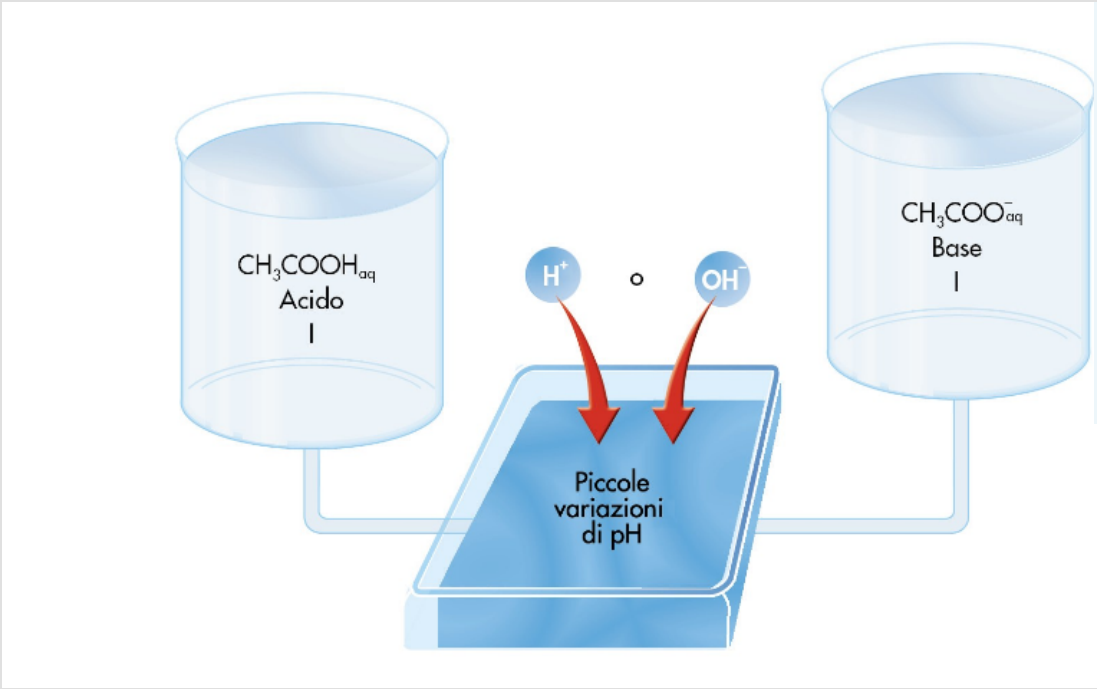
16.5 Soluzioni tampone

Il controllo del pH nei sistemi naturali è di fondamentale import
sopravvivenza delle specie viventi è strettamente lega
concentrazione di H_3O^+ nell'ambiente. La variazione di pH che l
viventi possono sopportare senza subire danni varia in interval
ristretti. Per esempio le vongole possono sopravvivere fino ad un
ma non possono sopravvivere in condizioni di pH inferiori a tale v
spigola resiste fino a pH = 5,5 e la trota fino a pH = 5.
Per quanto riguarda il corpo umano, il controllo del pH sia in
intracellulare che extracellualre (plasmatico, cioè nel sangue) è m
delicato e riveste una enorme importanza (Inserto 16.3).
La tolleranza nelle variazioni di pH del sangue è molto piccola: e
rimanere nell'intervallo 7,35 – 7,45. Quando il pH del sangue scen
sotto di 7,35 si parla di **acidosi** (respiratoria e/o metabolica) mer
sopra di 7,45 si parla di **alcalosi** (respiratoria e/o metabolica). L
respiratoria è, per esempio, dovuta ad iperventilazione; questa pu
volontaria o conseguente a stimolazione del centro respirat
intossicazione da farmaci, da ipossia, da respirazione assistita) m
metabolica è dovuta ad una ritenzione netta di alcali.
Il mantenimento del pH entro certi valori viene assicurato dall'esis
specie che in soluzione sono in grado di tenere il pH praticamente
per piccole aggiunte di acidi o di basi; queste soluzioni son
soluzioni tampone o semplicemente **tamponi**.
Le soluzioni tampone possono essere preparate artificialmente e
svariate applicazioni nel campo della chimica analitica, della
ambientale e nell'industria chimica, quando è necessario il mante
del pH a valori quasi costanti. Esse sono costituite da un **acido**

(HA) in presenza della sua **base coniugata** (A^-) o da una **base** (B) in presenza del suo **acido coniugato** (BH^+) in rap concentrazione opportuni (Figura 16.7).

Anche nel caso di una soluzione tampone, analogamente al cas soluzione acquosa di un acido debole, vale il seguente equilibrio dalla costante K_a:[4]

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$



FIGU Rap zione sche della prep e de funzi o di solu tamp

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Poiché in questo caso la concentrazione di A^- in soluzione è dovuta non solo alla dissociazione di HA, ma anche alla presenza della base A^- aggiunta, la concentrazione di H_3O^+ risulta diversa da quella di A^-.

[4] Bisogn consider la base aggiunta può reag l'acqua c luogo al seguente equilibric

Si ha, quindi:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{[acido]}{[base]} = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

e ricavando il pH:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log C_b/C_a$$

dove C_a e C_b sono le concentrazioni stechiometriche molari dell'acido e della base coniugati. La concentrazione di HA può considerarsi uguale a C_a poiché la presenza di A^- fa retrocedere l'equilibrio di dissociazione dell'acido debole per il principio di Le Chatelier. Di conseguenza, anche la concentrazione della base A^- può considerarsi uguale a C_b, essendo trascurabile la quantità proveniente da HA. $[H_3O^+]$ dipende dal tra le concentrazioni dell'acido e della base e le espressioni di sopr validità generale (equazioni di **Henderson– Hasselbalch**), cioè essere usate in tutti i casi in cui si ha presenza contemporanea di debole e della sua base coniugata che può provenire ad esempi vedremo più avanti, dalla dissociazione di un sale. La soluzione, p esercitare un'azione tamponante adeguata soltanto quando l'acido base coniugata sono presenti in opportuni rapporti di concentrazi quando non c'è un grande eccesso né dell'uno né dell'altra. dimostrare che il massimo dell'azione tamponante, cioè la variazione di pH (a parità di acido o di base aggiunti), si ha quand rapporto è uguale ad 1. In questo caso il pH è uguale alla pK_a.
Il pH è poco influenzato da piccole aggiunte di acido o di base meccanismo di funzionamento di una soluzione tampone preve

regolato
K_b, che
coesiste
quello de
acido co

$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + O$

ma le du
espressi
K_a e di K
legate tra
(basta s
al posto
rapporto
$= [H_3O^+]$
$[OH^-]/K_a$
ottenere
l'espress
K_a).

sistema le neutralizzi mediante la base o l'acido già presenti. Gli 16.11, 16.12, 16.13 e 16.14 chiariscono quanto detto.

INSERTO 16.3 I tamponi nell'organismo umano

La principale specie che all'interno del corpo umano dà origine alla formazion tampone (CO_2, H_2O/HCO_3^-), costituendo in definitiva il principale elemento regola pH, è il CO_2. Esso è il prodotto finale del metabolismo di tutti i distretti dell'organismo e viene escreto e veicolato nel sangue sotto forma di CO_2, H_2O. La rea dissociazione in acqua:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

è catalizzata dell'enzima Anidrasi Carbonica.
Il CO_2 in eccesso viene principalmente eliminato attraverso la respirazione; ad es fatto che la frequenza e l'ampiezza delle escursioni respiratorie di un atleta au notevolmente dopo un grande sforzo fisico, dipende dalla necessità di assumere una quantità di O_2 e di eliminare allo stesso tempo il CO_2 prodotto.
Bisogna notare che nel sangue, oltre al tampone CO_2, H_2O/HCO_3^-, sono presenti sistemi tampone, cioè il sistema diidrogenofosfato/monoidrogeno fosfato, $H_2PO_4^-$/H e le proteine.
Nel primo caso un eccesso di base può essere neutralizzato da $H_2PO_4^-$ che si trasf HPO_4^{2-}, mentre un eccesso di acido può reagire con HPO_4^{2-}, che si trasforma in H_2
Nel caso delle proteine l'azione tamponante è dovuta alla presenza nella loro stru gruppi carbossilato, $-COO^-$, che possono accettare protoni da eventuali eccessi di ac gruppi $-NH_3^+$, che possono donare protoni ad eventuali eccessi di base.
Il mantenimento di un pH costante è richiesto da tutti i sistemi enzimatici dei organismo nel quale, in caso di acidosi o di alcalosi, si ha una alterazione dei norm cellulari. Nel contesto della miriade di eventi organici che risentono del pH si può titolo di esempio, la variazione della affinità dell'emoglobina per l'ossigeno al variare Una molecola di emoglobina è composta da quattro gruppi eme e quattro molecole p (le globine). Ai gruppi eme si lega l'ossigeno e ciò consente il suo trasporto nei tes variazione di pH interferisce pesantemente nei confronti dell'affinità tra gruppi eme e senso che un aumento della concentrazione di H_3O^+ (acidosi), porta alla ri

dell'affinità tra eme ed O_2 (quindi nei tessuti viene ceduto più ossigeno); viceversa in diminuzione della concentrazione di H_3O^+ (alcalosi), si ha un aumento della affi emoglobina ed O_2 (quindi nei tessuti viene ceduto meno ossigeno).

ESEMPIO 16.11

Calcolare il pH di una soluzione di volume eguale ad 1 l che contiene acido CH_3COOH, alla concentrazione $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M e 2,0 g di CH_3COONa. (K_{aCH_3COOH} 10^{-5})

CH_3COONa, elettrolita forte solubile, si dissocia completamente in CH_3COO^- coniugata di CH_3COOH) e Na^+:

$$\Delta G° = -RT\ln K_c^* = -RT\ln[K_c\,(1/C°)^{\Delta n}]$$

Calcoliamo la concentrazione molare:

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa] = \frac{2{,}0\ g \cdot l^{-1}}{82\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l$$

Siamo in presenza di una soluzione tampone contenente un acido debole, CH_3COOH, base coniugata, CH_3COO^-. Sostituiamo i valori di concentrazione molare di queste du nell'espressione della costante di dissociazione dell'acido acetico:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+] \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-2}}{1{,}0 \cdot 10^{-2}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

da cui, ricavando $[H_3O^+]$ si ha:

$$[H_3O^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\,\frac{1{,}0 \cdot 10^{-2}}{2{,}4 \cdot 10^{-2}} = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1} \ \text{ e } \ pH = 5{,}1$$

ESEMPIO 16.12

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo in 1,0 l di acqua 0,30 g di K_2 0,30 g di KH_2PO_4. Si assuma che il volume rimanga invariato dopo l'aggiunta dei $K_{a1(H_3PO_4)} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2(H_3PO_4)} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3(H_3PO_4)} = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$.

Si calcola a quante moli corrispondono 0,30 g di ciacun sale:

$$\text{moli di } K_2HPO_4 = \frac{0{,}30 \text{ g}}{174{,}2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{moli di } KH_2PO_4 = \frac{0{,}30 \text{ g}}{136{,}1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

In acqua si ha la dissociazione completa dei due sali, elettroliti forti solubili, sec reazioni seguenti:

$$K_2HPO_4 \longrightarrow 2\,K^+ + HPO_4^{2-}$$

$$KH_2PO_4 \longrightarrow K^+ + H_2PO_4^-$$

Il numero di moli di ciascun sale, che sono anche concentrazioni molari, essendo il della soluzione 1,0 l, corrisponde alle moli dei due anioni, HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$. Ques rappresentano una coppia acido–base coniugata che partecipa al seguente equilibric base governato dalla $K_{a2(H_3PO_4)}$:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

Quindi, per calcolare il pH, bisogna utilizzare la $K_{a2(H_3PO_4)}$ e sostituire opportuna valori numerici trovati:

$$K_{a2(H_3PO_4)} = \frac{[H_3O^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H_3O^+] \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-3}}{2{,}2 \cdot 10^{-3}} = 6{,}3 \cdot 10$$

da cui:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_c^* = -RT\ln[K_c\,(1/C^\circ)^{\Delta n}]$$

ESEMPIO 16.13

Si abbia 1,0 l di una soluzione tampone formata da acido formico ($K_{a(HCOOH)}$ = 2,1 ^{4}) alla concentrazione 0,250 M e dal suo sale di sodio, HCOONa, alla concentrazion M. Calcolare il pH della soluzione e la variazione di pH che si verifica per aggiunta di di una soluzione al 39,1% in peso di HCl avente densità 1,20 g • ml^{-1}.

Si calcola il pH della soluzione prima dell'aggiunta di HCl:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 2{,}10 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = 2{,}10 \cdot 10^{-4} \frac{0{,}250}{0{,}350} = 1{,}50 \cdot 10^{-4};\ \ pH = 3{,}82$$

Prima di calcolare il pH dopo l'aggiunta di HCl, calcoliamo le moli di HCl aggiunte:

$$\text{moli di HCl aggiunte} = \frac{1{,}00\ ml \cdot 1{,}20\ g \cdot ml^{-1} \cdot 39{,}1}{36{,}46\ g \cdot mol^{-1} \cdot 100} = 0{,}0130\ m$$

L'aggiunta di 0,013 mol dell'acido forte HCl trasformerà una parte della base, HCO suo acido debole coniugato, HCOOH.

La nuova concentrazione di H_3O^+ si può calcolare inserendo nella K_a i nuovi valori C_b, ricordando che in questo caso, essendo il volume della soluzione 1,00 l, corrispondono alla molarità:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a'}{C_b'} = 2{,}10 \cdot 10^{-4} \frac{0{,}250 + 0{,}0130}{0{,}350 - 0{,}0130} = 1{,}64 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1};\ \ pH$$

$$\Delta pH = 3{,}82 - 3{,}79 = 0{,}03 \text{ unità di pH}$$

Bisogna notare che l'aggiunta di una quantità significativa di acido forte alla s tampone descritta nell'esempio provoca soltanto una piccola variazione di pH (da 3,82

Se la stessa quantità di HCl (0,0130 mol) fosse stata aggiunta ad 1,00 l di acqua pu sarebbe sceso da 7,00 a 1,89 circa (pH = –log 0,0130), cioè di ben 5,11 unità.

ESEMPIO 16.14

Verificare numericamente che nel caso delle due soluzioni seguenti:

a) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ *M di* NH_3*;* $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ *M di* NH_4Cl

b) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ *M di* NH_3*;* $0{,}200 \cdot 10^{-1}$ *M di* NH_4Cl

si ha una capacità tamponante maggiore nel caso a) in cui $C_a/C_b = 1$.

$K_{b(NH_3)} = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$.

(Si calcoli il pH prima e dopo l'aggiunta, ad esempio di 0,500 g di NaOH, a ciascuna c soluzioni supponendo che il volume non vari.)

Calcoliamo il pH prima dell'aggiunta della base:

a)

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-1}[OH^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-1}} = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_b = pOH = -\log K_b = 4{,}74; \quad pH = 9{,}26$$

b)

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0{,}200 \cdot 10^{-1}[OH^-]}{1{,}00 \cdot 10^{-1}} = 1{,}80 \cdot 10$$

$$[OH^-] = \frac{1{,}80 \cdot 10^{-5}}{0{,}200} = 9{,}00 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}; \quad pOH = 4{,}05; \quad pH$$

Calcoliamo adesso il pH nei due casi dopo l'aggiunta di 0,500 g di NaOH, corrispo (0,500 g/40 g • mol^{-1}) = $0{,}125 \cdot 10^{-1}$ mol:

a)

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(1{,}00 \cdot 10^{-1} - 0{,}125 \cdot 10^{-1})\,[OH^-]}{(1{,}00 \cdot 10^{-1} + 0{,}125 \cdot 10^{-1})}$$

$$= \frac{0{,}875 \cdot 10^{-1}[OH^-]}{1{,}125 \cdot 10^{-1}} = 0{,}778 \cdot [OH^-] = 1{,}80 \cdot 10^{-}$$

$$[OH^-] = 2{,}31 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1};\ \ pOH = 4{,}63;\ \ pH = 9{,}3$$

b)

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0{,}200 \cdot 10^{-1} - 0{,}125 \cdot 10^{-1})\,[OH}{(1{,}00 \cdot 10^{-1} + 0{,}125 \cdot 10^{-1})}$$

$$= 6{,}67 \cdot 10^{-2}[OH^-] = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = 2{,}70 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1};\ \ pOH = 3{,}57;\ \ pH = 10,$$

Si può notare che nel caso a) la variazione di pH, ΔpH = 0,11, mentre nel caso b) ΔpH

Un caso simile a quello descritto sopra è quello di una base d presenza del suo acido coniugato che, ad esempio, può proven dissociazione di un sale. La base debole dà luogo al seguente e regolato dalla K_b:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]}$$

In questo caso, poiché la concentrazione di BH^+ è dovuta non solo anche alla presenza dell'acido coniugato BH^+, la concentrazione d diversa da quella di BH^+.
Si ha, quindi:

$$[OH^-] = K_b \frac{[B]}{[BH^+]} = K_b \frac{C_b}{C_a}$$

e passando al pOH:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[BH^+]}{[B]} = pK_b + \log C_a/C_b$$

da cui anche:

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} m \, [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

dove C_b e C_a sono le concentrazioni molari della base e d coniugato. Queste espressioni sono chiamate equazioni di **Hend Hasselbalch** analogamente al caso di un acido debole in preser sua base coniugata ed hanno pure validità generale. La $[OH^-]$, co avveniva per la $[H_3O^+]$ nel caso precedente, dipende dal rappor concentrazioni della base e dell'acido. In Tabella 16.4 viene ripo elenco di alcune possibili soluzioni tampone e gli Esempi 16.15 chiariscono meglio quanto detto.

TABELLA 16.4 Alcuni esempi di soluzioni tampone

Acidi	Basi	Coppie di composti che in acqua possono dare origine ad un tampone
CH_3COOH	CH_3COO^-	$CH_3COOH - CH_3COONa$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4$
$HCOOH$	$HCOO^-$	$HCOOH - HCOONa$
$H_2BO_3^-$	HBO_3^{2-}	$NaH_2BO_3 - Na_2HBO_3$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$NaHCO_3 - Na_2CO_3$
NH_4^+	NH_3	$NH_4Cl - NH_3$
$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$CH_3NH_3Cl - CH_3NH_2$

ESEMPIO 16.15

Calcolare il pH di una soluzione $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M di NH_3 e $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M di NH_4Cl (K_b = 1 5).

Siamo in presenza di una soluzione tampone. Basta sostituire opportur nell'espressione della K_b + dell'ammoniaca i valori di concentrazione della stessa e acido coniugato, NH_4, proveniente dalla dissociazione completa in acqua del sale elettrolita forte solubile.

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-2}[OH^-]}{1{,}0 \cdot 10^{-2}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

da cui:

$$[OH^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot l^{-1} \quad \text{e} \quad pOH = 4{,}9; \quad pH = 9{,}1$$

ESEMPIO 16.16

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo 2,0 g di NaOH solido ad soluzione $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ M di CH_3COOH ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Si assuma il volume della s invariato dopo l'aggiunta di NaOH.

Si calcolano le moli di NaOH corrispondenti a 2,0 g:

$$mM = \frac{(19{,}0\ g)}{(0{,}296\ mol \cdot kg^{-1})(0{,}500\ kg)} = 128\ g \cdot mol^{-1}$$

L'acido CH_3COOH sarà parzialmente neutralizzato dall'aggiunta della base NaOH:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

prima della neutralizzazione:

$$(531{,}2\ g)/(1{,}52\ g \cdot ml^{-1}) = 349\ ml = 0{,}349\ l$$

dopo la neutralizzazione:

$$(1{,}5 \cdot 10^{-1} - 0{,}50 \cdot 10^{-1}) = 1{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1} \qquad 0{,}50 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

Si ottiene una soluzione tampone e, facendo le opportune sostituzioni nell'espressione c si ha:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]\,0{,}50 \cdot 10^{-1}}{1{,}0 \cdot 10^{-1}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

da cui: $[H_3O^+] = 3{,}6 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$ e pH = 4,4

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.6 Gli ioni come acidi o basi

La teoria di Brönsted e Lowry prevede che da un acido HA può formarsi una base A^- (la sua base coniugata) per cessione di un protone ed, analogamente, da una base B può formarsi l'acido BH^+ (il suo acido coniugato) per acquisto di un protone.

Molti prodotti comuni di uso domestico sono sali. Alcuni di questi sali sono neutri (come NaCl), altri sono acidi (come i sali di ammonio), altri ancora sono basici (come i carbonati, i bicarbonati e i benzoati). (I benzoati sono sali dell'acido benzoico, vedi il Paragrafo 20.3.3, e si trovano spesso nelle bevande non alcoliche).

Esiste una grande varietà di soluti che possono manifestare proprietà acido–base in acqua. Tra di questi i **sali** che, essendo solidi ionici cristallini ed elettroliti forti, in acqua sono dissociati in ioni che presentano proprietà acide, basiche o neutre a secondo se la loro presenza influenza o no l'equilibrio autoprotolitico dell'acqua.

Nel caso, ad esempio, di una soluzione acquosa di NaCl che si ionizza con formazione di Na^+ e Cl^-, il pH risulta uguale a 7, indipendentemente dalla concentrazione del sale, cioè non viene modificato il pH dell'acqua pura poiché gli ioni non sono in grado di interagire con essa facendola comportare da acido o da base (essi si solvatano soltanto).

Nel caso di un sale generico XA che è dissociato come segue:

$$XA \longrightarrow X^+ + A^-$$

dove X^+ rappresenta un catione qualsiasi che non reagisce con l'H_2O, mentre A^- un anione che può reagire con essa (per esempio XA potrebbe essere NaClO, ipoclorito di sodio, o HCOONa, formiato di sodio), si può scrivere la seguente reazione acido–base:

$$H_f^\circ(CO_2) = -393{,}5\ kJ \bullet mol^{-1}$$

la cui K_b è uguale alla seguente espressione:

$$K_{b(A^-)} = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_{(HA)}}$$

(Per NaClO: $ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^-$, per HCOONa:

$HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^-$).

L'ultima eguaglianza può scriversi in base a quanto visto nel Paragrafo 16.3, cioè per una coppia acido–base coniugata $K_W = K_a \bullet K_b$. Quindi, conoscendo il valore di K_a dell'acido HA, è possibile calcolare quello della K_b della sua base coniugata e, di conseguenza, ricavare $[OH^-]$ in modo simile a quanto fatto per le basi deboli.
Gli Esempi 16.17 e 16.18 chiariscono quanto detto.

ESEMPIO 16.17

Calcolare il pH di ognuna delle seguenti soluzioni acquose 0,2 M dei seguenti sali: a) $KClO_4$; b) $NaNO_3$.

a) Il perclorato di potassio si dissocia completamente in ioni K^+ e ClO_4^-, i quali non reagiscono con H_2O poiché sono rispettivamente l'acido e la base coniugati di

KOH e $HClO_4$, base ed acido forti. Quindi pH = 7, indipendentemente dalla concentrazione stechiometrica del sale.

b) Il nitrato di sodio si dissocia completamente in ioni Na^+ e NO_3^-, i quali non reagiscono con H_2O poiché sono rispettivamente l'acido e la base coniugati di NaOH e HNO_3, base ed acido forti. Quindi anche in questo caso pH = 7, indipendentemente dalla concentrazione del sale.

ESEMPIO 16.18

Calcolare il pH di ognuna delle seguenti soluzioni acquose 0,20 M dei seguenti sali: a) HCOONa; b) $KClO_2$; c) Na_2CO_3. $K_{a(HCOOH)} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$; $K_{a(HClO_2)} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2(H_2CO_3)} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$.

a) Il formiato di sodio si dissocia completamente liberando lo ione $HCOO^-$, che è una base che reagisce con H_2O secondo la seguente reazione:

$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$$

$$K_{b(HCOO^-)} = \frac{K_w}{K_{a(HCOOH)}} = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[HCOO^-]}$$

Passando ai numeri e ponendo $[OH^-] = x$, si ha:

$$\frac{K_w}{K_{a(HCOOH)}} = \frac{10^{-14}}{2{,}1 \cdot 10^{-4}} = \frac{x^2}{0{,}20 - x} \cong \frac{x^2}{0{,}20}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{0{,}20 \cdot \frac{10^{-14}}{2{,}1 \cdot 10^{-4}}} = 3{,}1 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$$

pOH = 5,5 e pH = 8,5.

b) Il clorito di potassio si dissocia completamente liberando lo ione ClO_2, che è una base che reagisce con H_2O secondo la seguente reazione:

$$ClO_2^- + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + OH^-$$

$$K_{b(ClO_2^-)} = \frac{K_w}{K_{a(HClO_2)}} = \frac{[HClO_2][OH^-]}{[ClO_2^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[ClO_2^-]}$$

Passando ai numeri e ponendo $[OH^-] = x$, si ha:

$$\frac{K_w}{K_{a(HClO_2)}} = \frac{10^{-14}}{1{,}1 \cdot 10^{-2}} = \frac{x^2}{0{,}20 - x} \cong \frac{x^2}{0{,}20}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{0{,}20 \cdot \frac{10^{-14}}{1{,}1 \cdot 10^{-2}}} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$$

pOH = 6,4 e pH = 7,6.

c) Il carbonato di sodio si dissocia completamente liberando lo ione CO_3 , che è una base che reagisce con H_2O secondo la seguente reazione:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$K_{b(CO_3^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2(H_2CO_3)}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

Passando ai numeri e ponendo $[OH^-] = x$, si ha:

$$\frac{K_w}{K_{a2(H_2CO_3)}} = \frac{10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-11}} = \frac{x^2}{0{,}20 - x} \cong \frac{x^2}{0{,}20}$$

$$[OH^-] = x = \sqrt{0{,}20 \cdot \frac{10^{-14}}{5{,}6 \cdot 10^{-11}}} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

pOH = 2,2 e pH ≅ 11,8.

Si consideri ora una soluzione acquosa di un generico sale BHY che è dissociato come segue:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H$$

dove Y^- rappresenta un anione qualsiasi che non reagisce con l'acqua, mentre BH^+ un catione che può reagire con essa (per esempio BHY potrebbe essere NH_4Cl, cloruro di ammonio, o $CH_3NH_3NO_3$, nitrato di metilammonio). Si potrà scrivere la seguente reazione acido–base:

$$H_f^\circ(CO_2) = -393{,}5\ kJ \bullet mol^{-1}$$

la cui K_a è uguale alla seguente espressione:

$$K_{a(BH^+)} = \frac{[B]\,[H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_{b(B)}}$$

Quindi, conoscendo il valore di K_b della base B, è possibile calcolare quello della K_a del suo acido coniugato e, di conseguenza, ricavare $[H_3O^+]$ in modo simile a quanto fatto per gli acidi deboli (Paragrafo 16.3).
Gli Esempi 16.19 e 16.20 chiariscono quanto detto.

ESEMPIO 16.19

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,40 M di cloruro di ammonio, NH_4Cl, sapendo che $K_{b(NH_3)} = 1{,}8 \bullet 10^{-5}$.

Il sale libera ioni NH_4^+ che si comportano come un acido reagendo con H_2O secondo la seguente reazione:

$$\text{moli di } K_2HPO_4 = \frac{0{,}30\ g}{174{,}2\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}7 \cdot 10^{-3}\ mol$$

$$\text{moli di } KH_2PO_4 = \frac{0{,}30\ g}{136{,}1\ g \cdot mol^{-1}} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Passando ai numeri e ponendo $[H_3O^+] = x$, si ha:

$$\frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{0{,}40 - x} \cong \frac{x^2}{0{,}40}$$

$$[H_3O^+] = x = \sqrt{0{,}40 \cdot \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

pH = 4,8.

ESEMPIO 16.20

Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,15 M di nitrato di metilammonio, $CH_3NH_3NO_3$, sapendo che $K_{b(CH_3NH_2)} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Il sale libera ioni $CH_3NH_3^+$ che si comportano come un acido reagendo con H_2O secondo la seguente reazione:

$$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$$

$$K_{a(CH_3NH_3^+)} = \frac{K_w}{K_{b(CH_3NH_2)}} = \frac{[CH_3NH_2][H_3O^+]}{[CH_3NH_3^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3NH_3^+]}$$

Passando ai numeri e ponendo $[H_3O^+] = x$, si ha:

$$\frac{K_w}{K_{b(CH_3NH_2)}} = \frac{10^{-14}}{5{,}0 \cdot 10^{-4}} = \frac{x^2}{0{,}15 - x} \cong \frac{x^2}{0{,}15}$$

$$[H_3O^+] = x = \sqrt{0{,}15 \cdot \frac{10^{-14}}{5{,}0 \cdot 10^{-4}}} = 1{,}7 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$$

pH = 5,8.

Può verificarsi che entrambi gli ioni provenienti dalla dissociazione di un sale generico BHA possano manifestare proprietà acide e basiche (per esempio nel caso di CH_3COONH_4, acetato di ammonio, o di NH_4ClO_2, clorito di ammonio).
Questo tipo di sali dà luogo a due equilibri acido–base coesistenti:

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

le cui K_a e K_b sono uguali alle seguenti espressioni:

$$K_{a(BH^+)} = \frac{[B]\,[H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_{b(B)}}$$

$$K_{b(A^-)} = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_{a(HA)}}$$

Una trattazione più approfondita degli equilibri ionici dimostra che in questi casi la concentrazione idrogenionica può essere calcolata utilizzando la seguente formula approssimata:

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_w \cdot K_{a(HA)}/K_{b(B)}}$$

Il pH risultante dipenderà, quindi, dai valori di $K_{a(HA)}$ e $K_{b(B)}$, cioè dalla forza acida e basica di HA e B, e sarà indipendente dalla concentrazione stechiometrica del sale.
Nel caso particolare di una soluzione acquosa di CH_3COONH_4, poiché la K_a dell'acido acetico (CH_3COOH) e la K_b dell'ammoniaca (NH_3) sono uguali ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$), il pH risulta eguale a 7.
L'Esempio 16.21 chiarisce quanto detto.

ESEMPIO 16.21

Calcolare il pH di ognuna delle soluzioni acquose 0,10 M dei seguenti sali: a) CH_3COONH_4; b) $CH_3NH_3ClO_2$; c) NH_4CN. $K_{a(CH_3COOH)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $K_{b(NH_3)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(HClO_2)} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $K_{b(CH_3NH_2)} = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$; $K_{a(HCN)} = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$.

a) $[H_3O^+] \cong \sqrt{K_w \cdot K_{a(CH_3COOH)}/K_{b(NH_3)}} = \sqrt{10^{-14}\,\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
pH = 7

b) $[H_3O^+] \cong \sqrt{K_w \cdot K_{a(HClO_2)}/K_{b(CH_3NH_2)}} = \sqrt{10^{-14}\,\frac{1{,}1 \cdot 10^{-2}}{5{,}0 \cdot 10^{-4}}} = 4{,}7 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
pH = 6,3

c) $[H_3O^+] \cong \sqrt{K_w \cdot K_{a(HCN)}/K_{b(NH_3)}} = \sqrt{10^{-14}\,\frac{4{,}9 \cdot 10^{-10}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}2 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
pH = 9,3

In Tabella 16.3 sono riportati i valori di K_a e K_b di molti acidi poliprotici e dei loro anioni come ad esempio $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, $HC_2O_4^-$ ecc. che hanno proprietà anfolitiche (vedi Paragrafo 16.1).

In questo contesto, in cui vengono trattate le proprietà acido–base degli ioni, è utile fare un approfondimento sulle loro caratteristiche.

Si consideri, ad esempio, il sale, $NaHCO_3$, idrogeno carbonato di sodio, nella cui formula è presente l'anione di un acido diprotico, H_2CO_3, acido carbonico ($K_{a1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$). L'acido carbonico in realtà consiste in CO_2 idrata. Nel seguito verranno indifferentemenete utilizzate le due formulazioni.

Come per tutti i sali, in soluzione acquosa si avrà la dissociazione in ioni:

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

Il catione Na^+ (come anche altri cationi degli elementi appartenenti ai gruppi I A e II A della tavola periodica) non reagisce con l'acqua, mentre l'anione HCO_3^- , che ha proprietà anfotere, può comportarsi sia da acido che da base come segue:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons \overbrace{(CO_2 + H_2O)}^{H_2CO_3} + OH^-$$

La costante $K_{a(HCO_3^-)}$ del primo equilibrio è uguale alla K_{a2} ell'acido carbonico. La costante $K_{b(HCO_3^-)}$ del secondo equilibrio è la seguente:

$$K_{b(HCO_3^-)} = \frac{[H_2CO_3]\,[OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

Sapendo che $[OH^-]$ è uguale a $K_w/[H_3O^+]$, si ha:

$$K_{b(HCO_3^-)} = \frac{[H_2CO_3] \bullet K_w}{[HCO_3^-]\,[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a1(H_2CO_3)}} = \frac{1{,}0 \bullet 10^{-14}}{4{,}3 \bullet 10^{-7}} = 2{,}3 \bullet 10^{-8}$$

Per stabilire qualitativamente se la soluzione è alcalina o acida, basta confrontare i valori di $K_{a(HCO_3^-)} K_{b(HCO_3^-)}$. Poiché $K_{b(HCO_3^-)} >> K_{a(HCO_3^-)}$, si deduce che la soluzione risulterà alcalina.

Per determinare numericamente il pH, però, non si può utilizzare $K_{b(HCO_3^-)}$, considerando soltanto le proprietà basiche di HCO_3. Infatti, nel caso di una soluzione $1{,}0 \bullet 10^{-1}$ M di $NaHCO_3$, utilizzando l'espressione approssimata vista nel Paragrafo 16.3 per le basi deboli, ricordando che C_b corrisponde alla concentrazione stechiometrica di HCO_3^- che a sua volta è uguale a quella del sale $NaHCO_3$, si avrebbe:

$$[OH^-] = \sqrt{2{,}3 \bullet 10^{-8} \bullet 10^{-1}} = 4{,}8 \bullet 10^{-5}\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}0 \bullet 10^{-14}}{4{,}8 \bullet 10^{-5}} = 2{,}1 \bullet 10^{-10}\ \text{mol} \bullet \text{l}^{-1} \text{ e pH} = 9{,}70$$

Calcoliamo ora correttamente il pH tenendo conto di entrambi gli equilibri – relativi alla specie HCO_3, cioè considerando le sue proprietà anfotere. La seguente relazione, non dimostrata in questo libro, dove C rappresenta la concentrazione di $NaHCO_3$ e gli altri simboli hanno il significato noto, permette di ottenere il valore di $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}\frac{K_{a2}C + K_w}{K_{a1} + C}}$$

Spesso questa relazione può essere semplificata. Per esempio se K_W è trascurabile rispetto al prodotto $K_{a2}C$, si ha:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C}{K_{a1} + C}}$$

Inoltre, se anche K_{a1} è trascurabile rispetto a C, si ha:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

Nell'esempio considerato queste condizioni sono rispettate, per cui il calcolo di $[H_3O^+]$ può essere effettuato utilizzando l'ultima relazione approssimata. Sostituendo gli opportuni valori numerici si ha:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(4{,}3 \cdot 10^{-7}) \cdot (5{,}6 \cdot 10^{-11})} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

e pH = 8,30.

Come si può notare, quest'ultimo valore di pH è molto più piccolo di quello ottenuto utilizzando l'espressione $[OH^-] = \sqrt{K_{b(HCO_3^-)} \cdot C_b}$, che prevedeva un comportamento soltanto basico per la specie HCO_3^- .

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.7 Titolazioni acido–base

La titolazione è un procedimento analitico che consente di determinare la concentrazione (il **titolo**) di una soluzione aggiungendo gradualmente ad essa un'altra soluzione (**soluzione titolante**) a concentrazione nota. Ci si basa sul raggiungimento dell'eguaglianza del numero di equivalenti della specie presente nella prima soluzione con quelli della specie presente nella soluzione titolante. Il punto in cui si raggiunge questa eguaglianza viene chiamato **punto equivalente**.

Se le specie contenute nelle due soluzioni sono un acido ed una base o viceversa, si hanno le cosiddette titolazioni acido–base[5]. In questo caso particolare, detti V_A e V_B i volumi espressi in litri delle sostanze A (acido) e B (base), ed N_A e N_B le loro concentrazioni normali, gli equivalenti sono uguali a:

$$\Delta E_V = Q_V - W = Q_V - P\,\Delta V = Q_V - 0$$

$$\text{numero di equivalenti di B} = V_B \bullet N_B$$

Al punto equivalente si può scrivere una relazione valida per tutti i tipi di titolazione: numero di equivalenti di A = numero di equivalenti di B, e cioè:

$$V_A \bullet N_A = V_B \bullet N_B$$

[5]Esistono anche altri tipi di titolazioni, come ad esempio quelle redox che sono basate su una reazione di ossido–riduzione, e quelle di

Se sono noti V_A, V_B ed N_B, si può ricavare N_A, la concentrazione incognita della soluzione titolata:

$$N_A = \frac{V_B \bullet N_B}{V_A}$$

Per sfruttare il principio della titolazione acido–base a fini analitici bisogna utilizzare delle speciali sostanze dette **indicatori**, che hanno la proprietà di cambiare colore a seconda del pH della soluzione e che permettono, quindi, di apprezzare il raggiungimento del punto equivalente. Di essi parleremo in maggiore dettaglio alla fine di questo paragrafo, accennando anche ai criteri da adottare per effettuare una scelta opportuna per ogni tipo di titolazione.

Da un punto di vista pratico, una titolazione si esegue mettendo in un recipiente (**beuta** o **beaker**) un volume noto, V_A, della soluzione di cui si vuole determinare la normalità incognita, N_A. La soluzione titolante di cui si conosce la normalità, N_B, si colloca in uno speciale contenitore di vetro, detto **buretta**, che permette di apprezzare mediante delle tacche il volume aggiunto alla soluzione titolata (vedi Figura 16.8).

precipitazione, che sono basate sulla separazione di un solido ionico poco solubile (vedi Paragrafo 16.8). In tutti i casi, però, vale il principio del raggiungimento del punto equivalente in cui gli equivalenti della specie titolata (sia essa un acido che una base, una specie che si riduce o si ossida, o uno ione che precipita sotto forma di solido poco solubile) devono essere uguali a quelli della specie titolante.

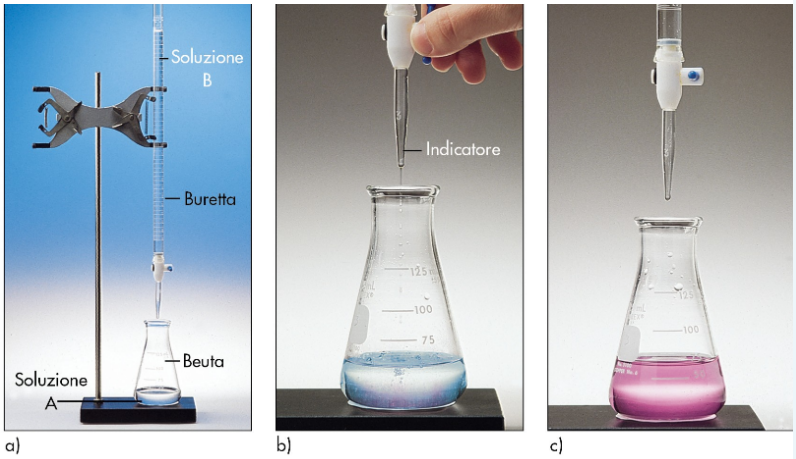


FIGURA 16.8 Rappresentazione di una titolazione acido–base. a) Nella beuta è contenuto un volume noto di una soluzione A, a

Presentiamo ora un esempio che si riferisce alla titolazione di un acido forte con una base forte seguendo la variazione del pH della soluzione risultante. Si supponga di avere 25,0 ml di soluzione di HCl $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ N e di titolare con una soluzione di NaOH, anch'essa $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ N.

(Poiché sia l'acido che la base sono monoprotici, la molarità è uguale alla normalità ed il numero di moli di H_3O^+ presenti in soluzione rappresenta anche il numero di equivalenti). Prima dell'aggiunta di NaOH, le moli di H_3O^+ sono uguali a:

moli iniziali di H_3O^+ in 25,0 ml = $(0{,}025\ l) \cdot (1{,}0 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1})$ = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol

Mano a mano che si aggiunge NaOH dalla buretta, la concentrazione di H_3O^+ va diminuendo poiché avviene la reazione di neutralizzazione:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

Se, per esempio, vengono aggiunti 10,0 ml di NaOH, le moli di OH^- sono:

moli di OH^- in 10,0 ml = (0,010 l) • ($1,0 \cdot 10^{-1}$ mol • l^{-1}) = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol
e quindi le moli residue di H_3O^+ sono:

$$(2,5 \cdot 10^{-3}) - (1,0 \cdot 10^{-3}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentrazione molare risultante di H_3O^+ è quindi uguale a:

$$[H_3O^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,035 \text{ l}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Al punto equivalente, dopo aver aggiunto complessivamente 25,0 ml del titolante, si ha la completa neutralizzazione e nella soluzione risultante $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ M. Aggiungendo ancora NaOH, si otterrà un eccesso di ioni OH^- in soluzione. Ad esempio, per aggiunta di 1,0 ml di NaOH dopo il punto equivalente, cioè di un totale di 26 ml, le moli di OH^- risulteranno:

$$\text{moli di } OH^- \text{ in } 1,0 \text{ ml} = (0,0010 \text{ l})\ (1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

e la loro concentrazione molare sarà:

$$[OH^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,051 \text{ l}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

dove 0,051 l rappresenta il volume totale della soluzione (i volumi sono stati considerati additivi). La Tabella 16.5 aiuta a capire meglio quanto detto.
Come si vede, il pH aumenta lentamente fino al punto equivalente nell'intorno del quale si ha una brusca impennata. Per aggiunte

successive di base, il pH aumenta di nuovo lentamente. Questo comportamento è mostrato nella Figura 16.9. Una situazione simile si osserverebbe titolando una base forte con un acido forte.
Facciamo ora un esempio di titolazione di un acido debole con una base forte.
Si supponga di voler titolare 25,0 ml di una soluzione di acido acetico, CH_3COOH, 0,10 M ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) con una soluzione di NaOH 0,10 M.

TABELLA 16.5 Titolazione di 25,00 ml di HCl 0,1000 M con una soluzione di NaOH 0,1000 M: volumi di acido, volumi di base, volumi totali, concentrazioni risultanti di H_3O^+ o OH^- in eccesso e pH della soluzione risultante

Volume HCl (ml)	Volume NaOH (ml)	Volume totale (ml)	Moli di H_3O^+	Moli di OH^-	Molarità di H_3O^+ o di OH^- in eccesso	pH
25,00	0,000	25,00	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,10 (H_3O^+)	1,0
25,00	10,00	35,00	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$1{,}000 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$ (H_3O^+)	1,37
25,00	24,99	49,99	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$2{,}499 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (H_3O^+)	4,7
25,00	25,00	50,00	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	0,000	7,0
25,00	25,01	50,01	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$2{,}501 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (OH^-)	9,3
25,00	26,00	51,00	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$2{,}600 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$ (OH^-)	11,3
25,00	50,00	75,00	$2{,}500 \cdot 10^{-3}$	$5{,}000 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$ (OH^-)	12,5

All'inizio, quando in soluzione è presente solo l'acido debole, la $[H_3O^+]$ può essere calcolata come visto nel Paragrafo 16.3:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-1}} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

dove C_a è la concentrazione iniziale dell'acido. Non appena si comincia ad aggiungere NaOH, una frazione di CH_3COOH si trasforma in CH_3COO^-. La soluzione risultante conterrà sia l'acido debole, CH_3COOH, che la sua base coniugata, CH_3COO^-, e quindi sarà una **soluzione tampone**.
La $[H_3O^+]$ si calcola considerando l'equilibrio:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

e, per quanto detto nel Paragrafo 16.5, si può scrivere:

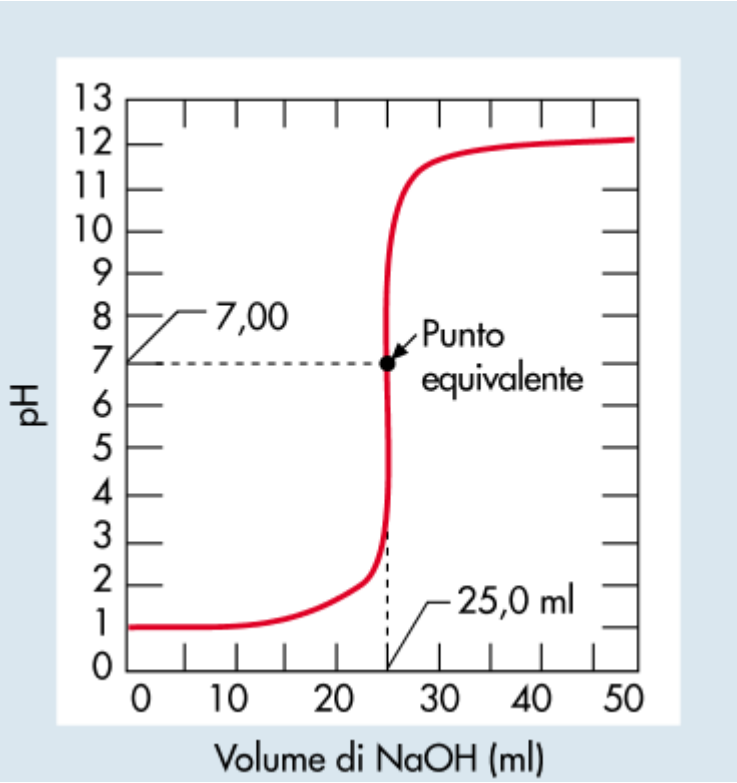


FIGURA 16.9 Rappresentazione della curva di titolazione di 25,0 ml di soluzione 0,10 M di HCl con soluzione 0,10 M di NaOH.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

e sostituire i valori numerici di $[CH_3COOH]$ e $[CH_3COO^-]$. Se si suppone di aver aggiunto 10,0 ml della soluzione titolante di NaOH 0,10 M, si ha:

	CH_3COOH	$+ OH^-$	$\rightleftharpoons CH_3COO^-$	$+ H_2O$
moli iniziali:	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	——	
moli finali:	$1,5 \cdot 10^{-3}$	——	$1,0 \cdot 10^{-3}$	

moli di CH_3COO^- = moli iniziali di OH^- = (0,010 l) (0,10 mol • l^{-1}) = 1,0 • 10^{-3} mol moli di CH_3COOH = (2,5 • 10^{-3} mol) – (1,0 • 10^{-3} mol) = 1,5 • 10^{-3} mol dove 2,5 • 10^{-3} sono le moli iniziali di CH_3COOH, cioè (0,025 l) • (0,10 mol • l^{-1}).
Le concentrazioni dell'acido e della base, dopo aggiunta di 10 ml di titolante sono:

$$[CH_3COOH] = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0,035\ \text{l}} = 4,3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0,035\ \text{l}} = 2,9 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

dove 0,035 l è il volume totale della soluzione. Quindi si può calcolare $[H_3O^+]$ come segue:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{2,9 \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

da cui pH = 4,57.
Si sarebbe potuta calcolare la $[H_3O^+]$ utilizzando direttamente il numero di moli di acido e di base (1,5 • 10^{-3} e 1,0 • 10^{-3}) invece delle concentrazioni molari.
Dall'inizio dell'aggiunta della prima goccia di NaOH e fino al raggiungimento del punto equivalente, si è sempre in presenza di una soluzione tampone contenente l'acido debole e la sua base coniugata. La $[H_3O^+]$ si calcola considerando le variazioni che subiscono le concentrazioni dell'acido e della sua base coniugata con l'aggiunta di NaOH. Al punto equivalente, quando cioè sono stati aggiunti 25 ml di NaOH, si osserva che tutto l'acido

CH_3COOH si è trasformato in CH_3COO^- che dà luogo al seguente equilibrio:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

regolato dalla K_b:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$$

dove K_a è la costante di dissociazione dell'acido CH_3COOH e C_b è la concentrazione della base CH_3COO^-.

$$[CH_3COO^-] = C_b = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}050\ \text{l}} = 5{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Infatti le moli di CH_3COO^- sono $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ uguali a quelle di NaOH contenute nei 25,0 ml aggiunti ed il volume totale della soluzione è $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ l. A questo punto si può ricavare $[OH^-]$:

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa] = \frac{2{,}0\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}}{82\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

da cui pOH = 5,28 e pH = 8,72.

Il pH del punto equivalente è maggiore di sette come si poteva prevedere qualitativamente osservando la reazione di equilibrio della base CH_3COO^- in acqua.

Continuando ad aggiungere NaOH, si ottiene l'effetto dello spostamento a sinistra dell'equilibrio della base CH_3COO^-, ed il pH viene determinato soltanto dalla presenza di NaOH aggiunto. Si ha la stessa situazione descritta nel caso della titolazione di un

acido forte con una base forte, dopo il punto equivalente. L'osservazione della Tabella 16.6 chiarisce quanto detto.
I dati della Tabella 16.6 sono rappresentati graficamente in Figura 16.10 dove in ascissa è riportato il volume di NaOH aggiunto ed in ordinata il pH della soluzione.
Si può osservare che nell'intorno del punto equivalente la variazione di pH non è così netta come nel caso della titolazione acido forte–base forte.

Se si esegue la titolazione di una base debole con un acido forte[6], si ottiene una curva di titolazione simile a quella mostrata nel caso della titolazione acido debole–base forte. Una curva di questo tipo è mostrata nella Figura 16.11.

TABELLA 16.6 Titolazione di 25,00 ml di CH_3COOH 0,1000 M con una soluzione di NaOH 0,1000 M: volumi di base aggiunta, concentrazioni molari di H_3O^+ o OH^- in eccesso e pH della soluzione risultante

Volume di base aggiunta (ml)	Concentrazioni molari di $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$	pH
0,000	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (H_3O^+)	2,89
10,00	$2,7 \cdot 10^{-5}$ (H_3O^+)	4,57
24,99	$7,2 \cdot 10^{-9}$ (H_3O^+)	8,14
25,00	$5,2 \cdot 10^{-6}$ (OH^-)	8,72
25,01	$2,0 \cdot 10^{-5}$ (OH^-)	9,30
26,00	$2,0 \cdot 10^{-3}$ (OH^-)	11,30

[6] La titolazione di un acido debole con una base debole non è possibile con il metodo degli indicatori poiché la curva di titolazione non

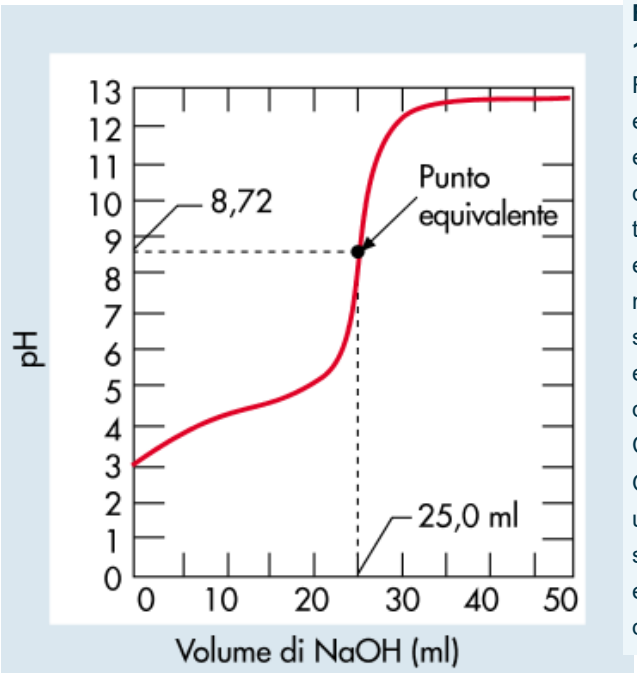


FIGURA 16.10 Rappresentazione della curva di titolazione di 25,0 ml di soluzione 0,10 M di CH_3COOH con una soluzione 0,10 M di NaOH.

risulta ben definita a causa della formazione di due sistemi tampone nel corso della titolazione.

Al punto equivalente la soluzione risulta acida poiché si forma il catione NH_4^+ , acido coniugato della base debole NH_3. Alcuni Esempi (16.22, 16.23 e 16.24) illustrano quanto detto. In questi esempi a volte viene usato il termine **meq**, sottomultiplo dell'equivalente (1 meq corrisponde alla millesima parte dell'equivalente), che indica i milliequivalenti. Pertanto il numero di meq di una sostanza presenti in una soluzione si ricava moltiplicando il volume espresso in ml per la sua normalità. Analoghe considerazioni possono essere fatte per il termine **mmoli**, sottomultiplo delle moli (1 mmole corrisponde alla millesima parte della mole), che indica le millimoli. Pertanto il numero delle mmoli di una sostanza si ricava moltiplicando il volume espresso in ml per la sua molarità.

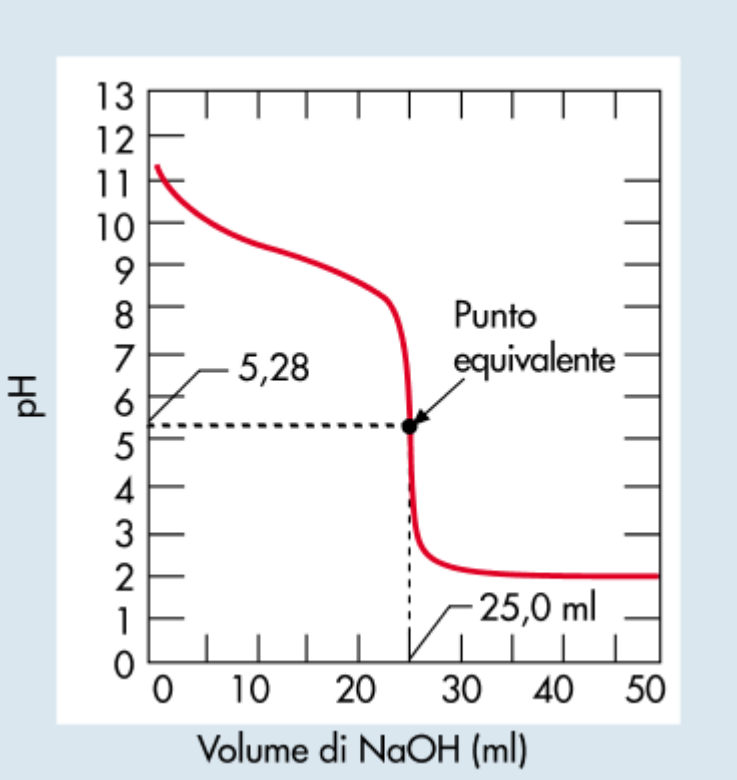


FIGURA 16.11 Rappresentazione della curva di titolazione di 25,0 ml di soluzione 0,10 M di NH_3 con una soluzione 0,10 M di HCl.

ESEMPIO 16.22

Una soluzione di 100,0 ml di metilammina, CH_3NH_2, 0,15 N, viene titolata con una soluzione di HCl 0,10 N. Calcolare il pH di questa soluzione nei seguenti casi:

a) all'inizio della titolazione;
b) dopo aggiunta di 90,0 ml della soluzione di HCl;
c) al punto equivalente;
d) dopo aggiunta di 151,0 ml di HCl.
La K_b della metilammina è $5{,}0 \cdot 10^{-4}$.

a) All'inizio c'è solo CH_3NH_2 che in H_2O dà luogo al seguente equilibrio:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

Per cui $[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{5{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}15} = 8{,}7 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$

pOH=2,1 e pH=11,9.

b) Dopo l'aggiunta di 90,0 ml di soluzione di HCl, si ha:

	CH_3NH_2	+	HCl	$\longrightarrow$	$CH_3NH_3^+$	+	Cl^-
meq iniziali:	100,0 • 0,15 = 15		90,0 • 0,1 = 9,0				
meq residui e formati:	15,0–9,0 = 6,0		———		9,0		9,0

Restano in eccesso 6,0 meq. di CH3NH2 e si formano 9,0 meq di $CH_3NH_3^+$ e di Cl^-. Si è formata una soluzione tampone per la presenza della coppia acido–base coniugata $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$. Quindi:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{C_a}$$

e considerando che $C_a = \frac{9{,}0 \text{ meq}}{190{,}0 \text{ ml}} =$ e $C_b = \frac{6{,}0 \text{ meq}}{190{,}0 \text{ ml}}$

si può ottenere la $[OH^-]$ nel modo seguente:

$$[OH^-] = 5{,}0 \bullet 10^{-4} \bullet \frac{6{,}0}{9{,}0} = 3{,}3 \bullet 10^{-4} \text{ mol} \bullet l^{-1}$$

da cui pOH=3,5 e pH=10,5.

c) Al punto equivalente tutta la base CH_3NH_2 viene trasformata in $CH_3NH_3^-$ che, come sappiamo, è un acido debole che si comporta come segue:

$$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_2 + H_3O^+$$

Il volume di HCl aggiunto, V_{HCl}, sarà:

$$v_{HI} = -\frac{d\,[HI]}{dt} = k\,[HI]^2$$

La concentrazione di $CH_3NH_3^+$ prodotto, C_a, sarà quindi eguale a:

$$C_a = 15{,}0 \text{ meq}/250 \text{ ml} = 6{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ N} = 6{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

per cui:

$$\ln \frac{[A]_o/2}{[A]_o} = -kt_{1/2}$$

Poiché:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}0 \cdot 10^{-4}} = 2{,}0 \cdot 10^{-11}$$

sostituendo i valori trovati si ha:

$$[H_3O^+] = \sqrt{(2{,}2 \cdot 10^{-11}) \cdot (6{,}0 \cdot 10^{-2})} = 1{,}10 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ e pH} = 6{,}0.$$

d) Per aggiunta di 151,0 ml di HCl si ha un eccesso di 1,0 ml di HCl 0,10 N dopo il punto equivalente, cioè di 0,10 meq (o mmol) di HCl, per cui la concentrazione nella soluzione risultante è:

$$[HCl] = \frac{0{,}10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}251 \text{ l}} = 4{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

L'eccesso di HCl fa retrocedere l'equilibrio precedente ed allora il pH è praticamente dovuto all'HCl in eccesso:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 4{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, \text{ per cui il pH} = 3{,}4.$$

ESEMPIO 16.23

0,200 g di un campione contenente $CaCO_3$ sono stati trattati con 100,0 ml di HCl 0,100 N. Per titolare l'eccesso di HCl sono stati necessari 50,0 ml di NaOH 0,150

N. Calcolare la percentuale in peso del $CaCO_3$ nel campione.

Il numero di meq che hanno reagito esattamente con $CaCO_3$ contenuto nel campione può essere trovato facendo la differenza tra i meq contenuti in 100,0 ml di HCl 0,100 N e quelli contenuti in 50,0 ml di NaOH 0,150 N usati per titolare l'eccesso di HCl.

$$\text{meq HCl che reagiscono con } CaCO_3 = (100{,}0 \bullet 0{,}100) - (50{,}0 \bullet 0{,}150) = 2{,}5 \text{ meq;}$$

Il peso equivalente di $CaCO_3$ è $(100{,}0/2)\text{g} \bullet \text{eq}^{-1} = 50{,}0 \text{ g} \bullet \text{eq}^{-1}$, e quindi:

$$\text{g } CaCO_3 = 2{,}5 \bullet 10^{-3} \text{ eq} \bullet 50{,}0 \text{ g} \bullet \text{eq}^{-1} = 0{,}125 \text{ g}$$

Percento in peso di $CaCO_3 = \frac{0{,}125}{0{,}200} \cdot 100 = 62{,}5\,\%$

ESEMPIO 16.24

Calcolare la normalità di una soluzione di H_2SO_4, 60,0 ml della quale sono titolati con 80,0 ml di NaOH 0,150 N.

Al punto equivalente si avrà:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Cu + O_2 + HNO_3$$

dove con V_1 ed N_1 vengono indicati il volume e la normalità della soluzione di H_2SO_4, mentre con V_2 ed N_2 il volume e la normalità della soluzione di NaOH. Dalla relazione di sopra si può ricavare N_1:

$$N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1}$$

Passando ai numeri si ha:

$$N_1 = \frac{(80{,}0 \text{ ml} \bullet 0{,}150 \text{ eq} \bullet \text{l}^{-1})}{(60{,}0 \text{ ml})} = 0{,}20 \text{ eq} \bullet \text{l}^{-1}$$

Gli indicatori acido–base

Gli indicatori acido–base sono sostanze organiche solubili in acqua che si comportano come acidi o basi deboli e la cui forma dissociata ha un colore diverso da quella non dissociata. Le due forme rappresentano una coppia acido–base coniugata di Brönsted–Lowry. Quindi, nel caso di un generico indicatore acido, HIn, presente in soluzione acquosa, si può scrivere il seguente equilibrio:

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

la cui costante, K_{HIn}, è la seguente:

$$K_{HIn} = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]}$$

Gli indicatori hanno colori molto intensi ed è sufficiente aggiungere poche gocce di una loro soluzione diluita per fare acquisire una colorazione alla soluzione da titolare. Una concentrazione bassa di indicatore non modifica apprezzabilmente il pH. Il colore che la soluzione acquista dipende dal pH; infatti, quando la soluzione è acida, l'equilibrio dell'indicatore è spostato a sinistra e prevale la specie HIn. In ambiente basico, invece, l'equilibrio è spostato a destra e prevale la forma dissociata In^-, che ha un colore diverso da HIn (vedi Figura 16.12).
Dall'espressione di K_{HIn} si ha:

$$\frac{K_{HIn}}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

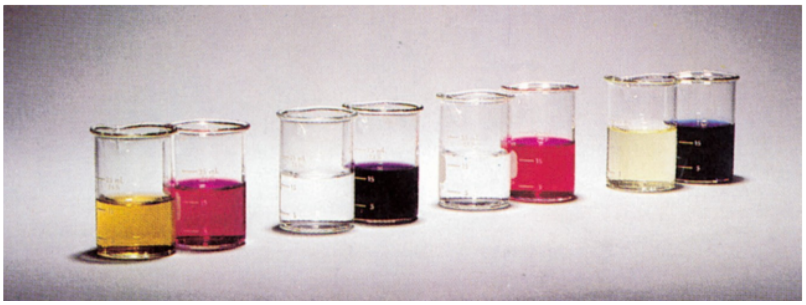


FIGURA 16.12 I colori della forma acida (sinistra) e basica (destra) di quattro diversi indicatori. Da sinistra a destra: rosso bromofenolo, timolftaleina, fenolftaleina e verde bromocresolo.

e, passando ai logaritmi decimali:

$$\log K_{HIn} - \log [H_3O^+] = \log \frac{[In^-]}{[HIn]} = -pK_{HIn} + pH$$

ed ancora

$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Se $[In^-] = [HIn]$, si ha $pH = pK_{HIn}$.
Quando ciò avviene, si dice che l'indicatore vira. In questa situazione, il colore che assume l'indicatore (e quindi la soluzione) è intermedio tra quello di HIn e quello di In^-.

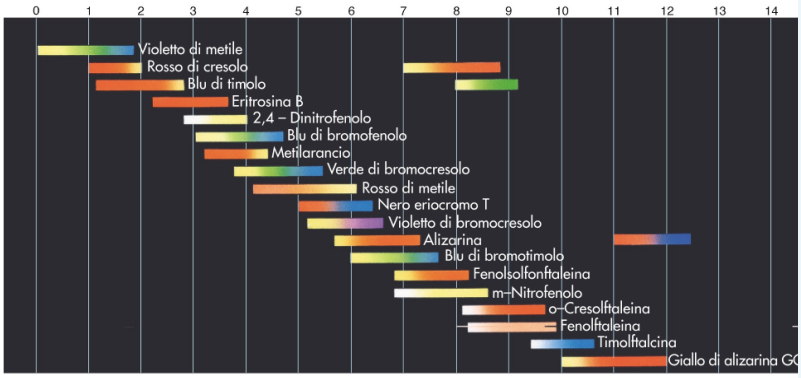


FIGURA 16.13 Alcuni comuni indicatori acido-base. Le variazioni di colore avvengono in un limitato

Ad esempio, per l'indicatore blu di bromotimolo, che ha pK_{HIn} = 7,0, il viraggio avviene a pH = 7, anche se è più opportuno parlare di **intervallo di viraggio** (vedi Figura 16.13). Se la concentrazione di In^- è 10 volte più grande di quella di HIn, cioè nella situazione in cui prevale il colore della forma In^-, o nel caso in cui la [HIn] è 10 volte maggiore della [In^-], e quindi prevale il colore della forma HIn, la precedente relazione diventa:

$$pH = pK_{HIn} \pm 1$$

La variazione di colore di un indicatore rilevabile visivamente nella soluzione in cui esso è disciolto dipende dal valore della sua K_{HIn} ed avviene in un intorno del pK_{HIn} corrispondente ad un intervallo di 2 unità di pH. Per esempio, il bromotimolo, che ha un pK_{HIn} = 7, assumerà il colore della forma indissociata HIn (nel caso specifico il giallo) ad un valore di pH ≤ 6, mentre assumerà il colore della forma dissociata In^- (nel caso specifico il blu) ad un valore di pH ≥ 8. Esattamente a pH = 7 si ha il punto di viraggio e la soluzione assume un colore intermedio tra il giallo ed il blu. Il cambiamento di colore della soluzione che si sta titolando indica all'operatore che è stato raggiunto il punto equivalente.

Da quanto detto si ricava che la scelta dell'indicatore è legata al pH del punto equivalente nel senso che il pK_{HIn} deve essere il più vicino possibile al valore del pH del punto equivalente. Per una titolazione acido forte–base forte, per la quale il pH al punto equivalente è uguale a 7, la scelta del blu–bromotimolo che ha pK_{HIn} = 7 è una scelta opportuna.

Per la titolazione acido debole–base forte, ad esempio CH_3COOH–NaOH, il cui punto equivalente è a pH = 8,72, è

possibile usare come indicatore la fenolftaleina che ha un pK_{HIn} = 9,4.

In Tabella 16.7 sono riportati alcuni indicatori, i valori delle loro pK_{HIn} ed i colori delle loro forme HIn e In^-. Su questo argomento si veda l'Esempio 16.25.

TABELLA 16.7 Elenco di alcuni indicatori con i valori delle loro pK_{HIn} ed i colori nella forma HIn e In^-

Indicatore	pK_{HIn}	Intervallo di viraggio: pH	HIn	In^-
Blu di timolo (acido)	1,7	1,1 – 2,8	violetto	giallo
Metilarancio	3,6	3,1 – 4,5	rosso	giallo
Verde di bromocresolo	4,7	3,8 – 5,4	giallo	azzurro
Rosso di metile	5,1	4,2 – 6,2	giallo	rosso
Blu di bromotimolo	7,0	6,0 – 7,7	giallo	blu
Rosso fenolo	7,9	6,8 – 8,3	giallo	rosso
Rosso cresolo	8,3	7,3 – 9,2	giallo	rosso
Blu di timolo (base)	8,7	8,0 – 9,0	giallo	blu
Fenolftaleina	9,4	8,3 – 9,8	incolore	rosso
Giallo alizarina	11,0	10,1 – 12,0	giallo	rosso

ESEMPIO 16.25

Nella titolazione di 1 l di HCl 0,10 N con 1 l di NH_3 0,10 N quale indicatore può essere usato? Determinare, inoltre, il rapporto [HIn]/[In^-] al punto equivalente.

Il pH al punto equivalente è dovuto all'acido NH_4^+ che si forma per effetto della reazione acido–base tra HCl ed NH_3. Per cui:

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

e passando ai numeri:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_a} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1{,}0 \cdot 10^{-1}}{2}} = 5{,}3 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$$

e quindi pH = 5,3.

Dalla Tabella 16.7 si osserva che l'indicatore più opportuno è il rosso metile che ha $pK_{HIn} = 5{,}1$, cioè $K_{HI} = 7{,}9 \cdot 10^{-6}$. Dalla relazione:

$$\frac{K_{HI}}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

si può determinare il rapporto $[HIn]/[In^-]$. Passando ai numeri si ha:

$$Q_{rev} = W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Al punto equivalente, per ogni mole di In^- vi sono 0,67 moli di HIn, e quindi il colore della soluzione risulta intermedio tra quello di HIn (giallo) e quello di In^- (rosso).

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.8 Equilibri di solubilità

Quando un soluto solido viene aggiunto gradualmente ad un solvente a temperatura costante, ad un certo punto esso si deposita sul fondo senza sciogliersi perché è stata raggiunta la saturazione (vedi Capitolo 12). Si è così in presenza di un sistema eterogeneo costituito da due fasi, cioè dalla soluzione e dal solido. Se il soluto è un non elettrolita, tra il solido separato come corpo di fondo e le sue molecole presenti in soluzione si stabilisce un equilibrio eterogeneo dinamico detto **equilibrio di solubilità**. La velocità di dissoluzione del solido è uguale a quella di ricristallizzazione, cioè il numero di molecole che passano in soluzione nell'unità di tempo è uguale alle molecole c soluzione si separano come corpo di fondo. Le caratt dell'equilibrio sono simili a quelle degli equilibri omogenei ed et visti nel Capitolo 15.

Le conchig mare non s sciolgono apprezzab acqua mar perché sor essenzialm composte carbonato insolubile.

Un esempio di non elettrolita è l'urea, $CO(NH_2)_2$, per la quale in ha il seguente equilibrio di solubilità:

$$NOCl_{(g)} \rightleftharpoons NO_{(g)} + 1/2\ Cl_{2(g)}$$

Se il soluto è un solido ionico poco solubile, elettrolita forte (α=1), ad esempio un generico sale indicato come $XY_{(s)}$, si ha:

$$XY_{(s)} \rightleftharpoons X^{+}_{(aq)} + Y^{-}_{(aq)}$$

Ciuffi di ag aragonite f per precipi Jewel Cav Cave Natic

Bisogna notare che una parte del solido passa in soluzione, dove esistono solo i suoi ioni solvatati. Tra il solido precipitato ed i suoi ioni in soluzione si stabilisce un equilibrio tale che la velocità di dissoluzione delle specie ioniche risulta uguale a quella di ricristallizzazio concentrazione del soluto nella soluzione satura rappresenta la r possibile a quella temperatura ed è definita **solubilità**, **s**, esp solito in mol • l^{-1} o g • l^{-1}.

(South Dal
L'aragonite
forma di ca
di calcio.

L'equilibrio di solubilità per un generico elettrolita uni–univale viene regolato dalla seguente costante di equilibrio:

$$K = \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]}$$

Poiché la concentrazione di un solido è costante, essa può essere inglobata nella K:

$$K \bullet [XY] = [X^+][Y^-] = K_{ps}$$

Alcuni min
comuni, fo
sali insolu
sinistra) flu
CaF_2; (a d
calcite, Ca
(al centro)
matto), Fe

La costante K_{ps} è chiamata **prodotto di solubilità** ed indica che all'equilibrio il prodotto della concentrazione degli ioni provenienti dal solido si mantiene costante se la temperatura non cambia. Spesso i valori di K_{ps} sono riportati a 25°C. Nel caso più generale di un elettrolita del tipo X_nY_m si ha invece:

$$X_nY_{m(s)} \rightleftharpoons nX^{m+} + mY^{n-}$$

e quindi la costante di equilibrio è la seguente:

$$K_{eq} = \frac{[X^{m+}]^n\,[Y^{n-}]^m}{[X_nY_m]}$$

Poiché la concentrazione della fase solida $X_nY_{m(s)}$ è costante porre:

$$K_{eq}\,[X_nY_m] = [X^{m+}]^n\,[Y^{n-}]^m$$

da cui si ha:

$$K_{ps} = [X^{m+}]^n\,[Y^{n-}]^m$$

La solubilità di X_nY_m, s, espressa in mol • l^{-1}, può essere correlata con le concentrazioni di X^{m+} e Y^{n-} nel seguente modo:

$$[X^{m+}] = ns \quad e \quad [Y^{n-}] = ms.$$

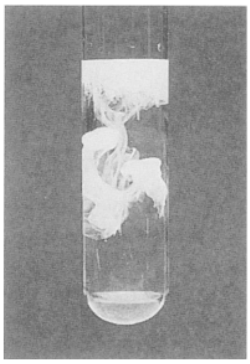
Sostituendo nell'espressione di K_{ps} si ha:

$$K_{ps} = (ns)^n(ms)^m = n^n \bullet m^m \bullet s^{n+m}$$

da cui:

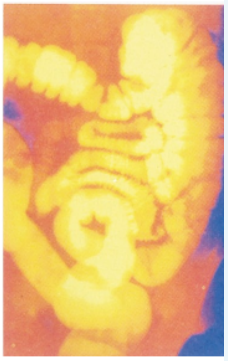
$$s = \sqrt[n+m]{K_{ps}/\,n^n \bullet m^m}$$

Precipitazi
ioduro di p
dopo
mescolam
una soluzi
nitrato di p
con una so
di ioduro d
potassio.



a)

b)



c)

FIGURA 16.14 solfato bario è insolub acqua. Mescol una soluzio cloruro bario e acido

Se si vuole esprimere la solubilità in $g \cdot l^{-1}$, basta moltiplicare ricavato dalla K_{ps} per la massa della mole ($g \cdot mol^{-1}$) del solido.
Si riportano ora alcuni esempi di equilibri di solubilità e le relative

a) $$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{Ag^+_{(aq)}} + \underset{s}{Cl^-_{(aq)}} \quad e \quad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s^2$$

da cui $s = \sqrt{K_{ps}}$

b) $$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{Ba^{2+}_{(aq)}} + \underset{s}{SO^{2-}_{4(aq)}} \quad e \quad K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

da cui $s = \sqrt{K_{ps}}$ (vedi Figura 16.14)

c) $$Ag_3PO_{4(s)} \rightleftharpoons \underset{3s}{3\,Ag^+_{(aq)}} + \underset{s}{PO^{3-}_{4(aq)}} \text{ e } K_{ps} = [Ag^+]^3\,[PO_4^{3-}] = (3s)^3(s$$

da cui $s = \sqrt[4]{K_{ps}/27}$

d) $$Bi_2S_{3(s)} \rightleftharpoons \underset{2s}{2Bi^{3+}_{(aq)}} + \underset{3s}{3S^{2-}_{(aq)}} \text{ e } K_{ps} = [Bi^{3+}]^2\,[S^{2-}]^3 = (2s)^2(3s)^3 = 4s^2 \cdot 27s^3$$

da cui $s = \sqrt[5]{K_{ps}/108}$

e) $$Fe(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{Fe^{3+}_{(aq)}} + \underset{3s}{3\,OH^-_{(aq)}} \text{ e } K_{ps} = [Fe^{3+}]\,[OH^-]^3 = s(3s)$$

da cui $s = \sqrt[4]{K_{ps}/27}$

Bisogna notare che per ogni singola specie ionica nell'espression viene indicata la concentrazione totale in soluzione, compre eventuali ioni comuni provenienti da altri elettroliti.

Nella Tabella 16.8 sono riportati i valori di K_{ps}, a 25°C, di alcu ionici poco solubili. Bisogna notare che, per confrontare la solu diversi solidi ionici, è necessario usare i valori di solubilità, s, non K_{ps}. Infatti, osservando le espressioni degli equilibri di solubilità sopra, la dipendenza di s da K_{ps} varia a secondo del stechiometrico tra gli ioni costituenti il solido poco solubile. Gli dal 16.26 al 16.28 chiariscono i concetti spiegati.

TABELLA 16.8 Alcuni valori di K_{ps} a 25°C

Sostanza	K_{ps}	Sostanza	K_{ps}	Sostanza	K_{ps}
AgBr	$3,5 \cdot 10^{-13}$	BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$Cu(IO_3)_2$	$1,4 \cdot 1($
Ag_2CrO_4	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$BaSO_4$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	MgF_2	$6,4 \cdot 1($
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$CaCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$	$3,4 \cdot 1($
Ag_3PO_4	$1,4 \cdot 10^{-18}$	CaF_2	$3,2 \cdot 10^{-11}$	PbI_2	$1,4 \cdot 1($
$Al(OH)_3$	$3,7 \cdot 10^{-15}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-24}$	$SrCO_3$	$1,6 \cdot 1($
$BaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$CaSO_4$	$7,1 \cdot 10^{-5}$		

ESEMPIO 16.26

Calcolare il K_{ps} di Ag_3PO_4, a 25°C, sapendo che a tale temperatura la solubilità del . 1,5 • 10 mol • l^{-1}.

Dall'equilibrio di solubilità si ha:

$$Ag_3PO_{4(s)} \rightleftharpoons \underset{3s}{3Ag^+} + \underset{s}{PO_4^{3-}}$$

Se s è la solubilità di Ag_3PO_4, si formano per dissociazione 3s mol • l^{-1} di Ag^+ ed s m di $PO_4{}^{3-}$, per cui si può porre:

$$K_{ps} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = (3s)^3 \cdot (s) = 27s^4$$

ed essendo s = $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol • l^{-1} si ha:

$$pH = -\log C_a = -\log 2{,}0 \cdot 10^{-2} = 1{,}7$$

ESEMPIO 16.27

Determinare K_{ps} di $AgIO_3$ sapendo che aggiungendo 0,2827 g di $AgIO_3$ ad 1,000 l di forma un corpo di fondo di 0,2338 g.

I grammi di $AgIO_3$ disciolti sono:

$$W = P \cdot \Delta V = 1 \cdot 5 = 5\ l \cdot atm$$

La solubilità in mol • l^{-1} è allora:

$$mM = \frac{(19{,}0\ g)}{(0{,}296\ mol \cdot kg^{-1})(0{,}500\ kg)} = 128\ g \cdot mol^{-1}$$

L'equilibrio di solubilità è:

$$AgIO_3 \rightleftharpoons \underset{s}{Ag^+} + \underset{s}{IO_3^-}$$

per cui:

$$K_{ps} = s \cdot s = s^2$$

e quindi:

$$O_2 + 4\ e^- + 4\ H^+ \longrightarrow 2\ H_2O$$

ESEMPIO 16.28

Calcolare la solubilità in acqua pura, a 25°C, del composto $Ca_3(PO_4)_2$, sapendo che il è $2{,}0 \cdot 10^{-24}$.

Indicando con s la solubilità del composto, si può scrivere quanto segue:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons \underset{3s}{3\,Ca^{2+}} + \underset{2s}{2\,PO_4^{3-}}$$

e quindi:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108\ s^5$$

$$\text{da cui } s = \sqrt[5]{\frac{2{,}0 \cdot 10^{-24}}{108}} = 7{,}1 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

16.8.1 Effetto dello ione a comune sulla solubilità

Nel caso dell'equilibrio di solubilità di un generico solido ioni solubile AB:

$$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$$

la solubilità diminuisce quando nella soluzione è presente un el forte solubile che libera ioni A^+ o B^-. Questo effetto viene chiam **ione a comune**. Il principio dell'equilibrio mobile aiuta a fenomeno descritto: l'eccesso di ioni A^+ o B^- sposta l'equilibrio a cioè verso la fase solida $AB_{(s)}$ in modo da minimizzare dell'aumento della concentrazione di uno di essi. Si è

qualitativamente, quindi, che la solubilità di AB in presenza di un di uno dei suoi ioni è minore che in acqua pura.
Facciamo qualche esempio numerico.
Si consideri il solido $BaSO_4$ che in soluzione acquosa satura concentrazione pari alla sua s
$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-10}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5} mol \cdot 1^{-1}$
Calcoliamo ora la solubilità di $BaSO_4$ in una soluzione 1,00 • 10 $BaCl_2$ (elettrolita forte solubile) tenendo conto che all'equil solubilità partecipano anche gli ioni Ba^{2+} provenienti dalla dissc completa del $BaCl_2$. Indicando con C la concentrazione m quest'ultimo si ha:

$$\Delta G° = \sum iG°_{f(prodotti)} - \sum i\, G°_{f(reagenti)}$$

Il valore della solubilità corrisponde alla concentrazione dello questo caso SO_4^{2-}) che deriva esclusivamente dalla disso dell'elettrolita poco solubile.
Considerando l'equilibrio di solubilità:

$$\underset{}{BaSO_4} \rightleftharpoons \underset{(s + C)}{Ba^{2+}} + \underset{(s)}{SO_4^{2-}}$$

si ha che $K_{ps} = (s + C)s$. Se C è molto più grande di s si può porre:

$$K_{ps} = C \bullet s \qquad \text{da cui} \qquad s = \frac{K_{ps}}{C}$$

$$s = \frac{1{,}0 \bullet 10^{-10}}{1{,}00 \bullet 10^{-2}} = 1{,}00 \bullet 10^{-8}\ mol \bullet l^{-1}$$

Come si può notare, il valore della solubilità di $BaSO_4$ in presenza di Ba^{2+} proveniente da $BaCl_2$ risulta minore rispetto a quello calcolato in acqua pura. Un effetto analogo si sarebbe verificato se fossero stati presenti in soluzione ioni SO_4^{2-} provenienti dalla dissociazione di un elettrolita forte solubile, ad esempio K_2SO_4. La Figura 16.15 mostra l'effetto dello ione comune.

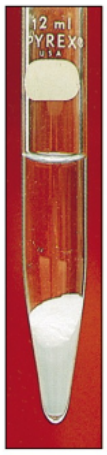


FIGURA 1
Provette co
soluzioni s
CH_3COO_A
(acetato di
che è un s
ionico poc
solubile. Ir
destra è st
aggiunta u
soluzione
AgNO3. L'e
di solubilit
spostato a
e di conse
può notare
quantità m
di solido ir

INSERTO 16.4 Influenza della forza ionica sulla solubilità di elettroliti poco solubili: effetto sale

Se ad una soluzione satura di un sale poco solubile in acqua pura si aggiunge, a temperatura costante, un sale estraneo ed inerte, cioè un sale i cui ioni non reagiscono con l'elettrolita considerato, si osserva un aumento della solubilità del sale poco solubile. Tale effetto viene detto effetto sale. Ad esempio, il sale $Hg_2(IO_3)_2$ presenta, in acqua pura, una solubilità di $6{,}9 \cdot 10^{-7}$ $mol \cdot l^{-1}$, mentre se si aggiunge alla soluzione un sale estraneo come KNO_3 (gli ioni K^+ e NO_3^- non compaiono nell'equilibrio di solubilità del sale poco solubile) e inerte (K^+ e NO_3^- non reagiscono con Hg_2^{2+} o con IO_3^-), la sua solubilità aumenta anche notevolmente, in funzione della quantità di sale estraneo aggiunto. Ciò è dovuto al fatto che gli equilibri ionici in soluzione sono influenzati dalla concentrazione di tutti gli ioni presenti, la cui misura è espressa da una grandezza detta forza ionica, che dipende dalla concentrazione e dalla carica degli ioni in soluzione.

Vediamo di spiegare il fenomeno in modo semplice. In soluzione ogni ione è circondato da una nube di ioni di carica opposta, detta atmosfera ionica, che permette di attenuare l'attrazione reciproca tra gli ioni. Quanto maggiore è la forza ionica di una soluzione tanto maggiore è la carica dell'atmosfera ionica e quindi tanto più

efficace sarà il suo potere schermante: ciò comporta una minore attrazione fra cationi e anioni e, quindi, una minore tendenza ad unirsi.
Nel nostro esempio, l'aumento della forza ionica dovuto all'aggiunta di KNO_3 *fa diminuire l'attrazione fra* Hg_2^{2+} *e* IO_3^- *rispetto a quella che si stabilisce in acqua distillata, provocando così una minore tendenza dei due ioni ad aggregarsi per formare il sale poco solubile* $Hg_2(IO_3)_2$*. Pertanto l'effetto finale è quello di aumentare la solubilità del sale poco solubile.*
L'effetto sale si può verificare non solo per l'aggiunta di un sale estraneo, ma anche per un notevole eccesso di un reattivo con uno ione in comune con l'elettrolita poco solubile, in quanto si ha un aumento considerevole della forza ionica della soluzione. Pertanto l'aggiunta di un elettrolita con uno ione in comune alla soluzione satura di un elettrolita poco solubile ha due effetti contrastanti: da una parte l'effetto dello ione comune diminuisce la solubilità del sale poco solubile, dall'altro un forte eccesso ne aumenta la solubilità. Abbastanza genericamente si può affermare che quanto più basso è il prodotto di solubilità dell'elettrolita considerato tanto più prevale l'effetto dello ione comune rispetto all'effetto sale.
C'è da notare, comunque, che nel presente testo non si terrà conto dell'effetto sale nella risoluzione degli esercizi proposti.

16.8.2 Condizioni per la formazione di un precipitato e precipitazione frazionata o selettiva

Mescolando due soluzioni acquose contenenti disciolti ioni di e forti solubili si può verificare che due di questi appartengano ad u ionico poco solubile. Quest'ultimo può separarsi sotto fo **precipitato** se nella soluzione risultante la concentrazione ion eccesso rispetto alla sua solubilità.

Se, ad esempio, ad una soluzione contenente cloruro di bario, c
Ba^{2+} e Cl^{-}, se ne aggiunge una di carbonato di sodio, cioè ion
CO_3^{2-} , può accadere che gli ioni Ba^{2+} e CO_3^{2-} si separino danc
alla formazione di cristallini del sale poco solubile $BaCO_3$. I
sufficiente una quantità molto piccola di questo sale per sat
soluzione. NaCl non si separa, essendo molto solubile. In
quantitativi ciò si esprime dicendo che si ha precipitazione quando
del prodotto delle concentrazioni iniziali[7], elevate agli es
corrispondenti al rapporto molare nel composto, è maggiore di K_{ps}
espressione può essere indicata come Q_s, usando lo stesso sim
visto per il quoziente di reazione, Q, che è stato introdotto a propos
equilibri ionici.

Riferendosi all'esempio precedente, se $Qs = [Ba^{2+}]i \cdot [CO_3^{2-}]_i$
sistema non è all'equilibrio ed inizia la precipitazione di $BaCO_3$:

$$Ba^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \longrightarrow BaCO_{3(s)}$$

che continua fino a quando il prodotto delle concentrazioni re
Ba^{2+} e CO_3^{2-} non eguaglia il valore del prodotto di solubilità. Se in
$< K_{ps}$ si ha una soluzione non satura, mentre se $Q_s = K_{ps}$ la s
contiene la massima quantità disciolta di solido ed una ulteriore
di quest'ultimo comporterebbe la sua separazione e l'ins
dell'equilibrio di solubilità.

Concludendo si può quindi prevedere la formazione di un precipitato di un elettrolita poco solubile conoscendo il valore della sua K_{ps} alla temperatura considerata. Gli Esempi 16.29 e 16.30 illustrano questo aspetto.

[7] Bisogna che le concentr iniziali sc ipotetich caso in c verifica la

ESEMPIO 16.29

Determinare se si forma a 25°C un precipitato di AgCl (K_{ps} = 1,6 • 10^{-10}) quando si mescolano 50,0 ml di una soluzione 1,0 • 10^{-3} M di $AgNO_3$ e 150 ml di una soluzione 0,250 M di KCl. Si considerino i volumi additivi.

Il volume totale dopo il mescolamento è di 200 ml. Si ha perciò:

$$[Ag^+] = \frac{(10^{-3}) \cdot (50)}{200} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[Cl^-] = \frac{(0{,}25)(150)}{200} = 0{,}19\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Moltiplicando i due valori si ha: $Q_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 4{,}7 \cdot 10^{-5} > K_{ps}$.

Poiché tale valore è maggiore del K_{ps}, si ha formazione di un precipitato di AgCl.

precipita
del solid
poco sol
Infatti le
concentr
reali si
stabilisc
solo dop
costituzi
dell'equil
solubilità
presenza
precipita
corpo di

ESEMPIO 16.30

*Una soluzione acquosa è formata da 100,0 ml di $AgNO_3$ 1,0 • 10^{-2} M e da 150,
K_2CrO_4 1,0 • 10^{-2} M. Dopo il mescolamento delle due soluzioni potrebbe sepa
composto ionico poco solubile Ag_2CrO_4 (K_{ps} = 1,7 • 10^{-12}). Considerando i volumi
stabilire:*

a) se precipita Ag_2CrO_4;
b) in caso affermativo, determinare la massa in grammi di Ag_2CrO_4;
c) la concentrazione degli ioni CrO_4^{2-} e Ag^+ che restano in soluzione.

a) La reazione che porta alla formazione del sale poco solubile, Ag_2CrO_4, è la seguente

$$2\ AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow Ag_2CrO_{4(s)} + 2\ KNO_3$$

Bisogna considerare che tutte le specie sono ioni solvatati, ad eccezione dell'eventual poco solubile $Ag_2CrO_{4(s)}$. Per stabilire se nelle condizioni indicate questo solido si s necessario calcolare il prodotto delle concentrazioni iniziali di Ag^+ e CrO_4^{2-} e confro valore ottenuto con il Kps.
Quindi si può scrivere:

$$[Ag^+]_i = \frac{(100{,}0\ ml) \bullet (1{,}0 \bullet 10^{-2}M)}{(250{,}0\ ml)} = 4{,}0 \bullet 10^{-3}\ mol \bullet l^{-1}$$

$$[CrO_4^{2-}]_i = \frac{(150{,}0\ ml) \bullet (1{,}0 \bullet 10^{-2}M)}{(250{,}0\ ml)} = 6{,}0 \bullet 10^{-3}\ mol \bullet l^{-1}$$

dove 250 ml è il volume totale della soluzione.
Q_S può essere calcolato come segue:

$$Q_s = [Ag^+]^2 \bullet [CrO_4^{2-}] = (4{,}0 \bullet 10^{-3})^2 \bullet (6{,}0 \bullet 10^{-3}) = 9{,}6 \bullet 10^{-8} > K$$

Poiché questo valore è maggiore del K_{ps}, si conclude che si ha la separazione di Ag_2Cr
b) Per determinare la quantità di $Ag_2CrO_{4(s)}$ si può ricorrere al seguente schema:

	$2\ Ag^+$	+	CrO_4^{2-}	$\rightleftarrows$	$Ag_2CrO_{4(s)}$
moli iniziali/l:	$4{,}0 \bullet 10^{-3}$		$6{,}0 \bullet 10^{-3}$		
moli residue/l:	——		$6{,}0 \bullet 10^{-3} - \frac{4{,}0 \bullet 10^{-3}}{2} = 4{,}0 \bullet 10^{-3}$		
moli formate/l:					$2{,}0 \bullet 10^{-3}$

Precipitano quindi $2{,}0 \bullet 10^{-3}$ mol $\bullet$ l^{-1} di Ag_2CrO_4 pari a ($2{,}0 \bullet 10^{-3}$ mol $\bullet$ l^{-1} $\bullet$ 3 mol^{-1}) = 0,66 g $\bullet$ l^{-1} dove 331,7 è il peso molecolare di Ag_2CrO_4. Considerand volume di soluzione è pari a 250 ml, la quantità di Ag_2CrO_4 formatasi sarà:

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta E_4 = -349\ kJ \bullet mol^{-1}$$

c) Osservando lo schema di sopra si nota che $[CrO_4^{2-}] = 4{,}0 \bullet 10^{-3}$ mol $\bullet$ l conseguenza si può ricavare la $[Ag^+]$ come segue:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-12}}{4,0 \cdot 10^{-3}}} = 2,1 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

Un'applicazione di quanto detto si ha nella **precipitazione frazi selettiva**, che consiste nel separare dalla soluzione che li contie più ioni sotto forma di solidi poco solubili mediante aggiunta gra un **agente precipitante**[8]. La precipitazione frazionata è impor molte applicazioni analitiche.
Nell'Esempio 16.31 è riportato un caso semplice.

[8] L'agent precipita altro ione presenza ciascun ioni che vogliono separare formare solido pc solubile.

ESEMPIO 16.31

Ad una soluzione contenente $AgNO_3$ e $TlNO_3$, entrambi alla concentrazione 0,10 M a 25°C, viene aggiunto gradualmente KCl solido. Supponendo che il volume della soluzione resti invariato in seguito all'aggiunta di KCl, determinare:
a) quale dei due cationi precipita per primo (sotto forma di AgCl o di TlCl), sapendo che a 25°C i valori di K_{ps} per i due sali sono, rispettivamente, $1,6 \cdot 10^{-10}$ e $1,9 \cdot 10^{-4}$.
b) qual è la concentrazione residua degli ioni Ag^+ in soluzione quando ha inizio la precipitazione di TlCl.

a) Perché inizi la precipitazione di AgCl da una soluzione di Ag^+ 0,10 M occorre una concentrazione di Cl^- data da:

$$[Cl^-] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{[Ag^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,6 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$$

Per ottenere la precipitazione di TlCl da una soluzione di Tl^+ 0,10 M occorre invece:

$$[Cl^-] = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-4}}{[Tl^+]} = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-4}}{0{,}10} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

Si nota che, per ottenere la precipitazione di AgCl, occorre un valore di $[Cl^-]$ molto più basso, per cui precipita per primo questo sale.
b) La precipitazione di AgCl provoca, ovviamente, una diminuzione della concentrazione di Ag^+. Quando inizia la precipitazione di TlCl, si deve avere, come si è visto in a), $[Cl^-] = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M. Quindi:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-10}}{1{,}9 \cdot 10^{-3}} = 8{,}4 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$$

Si osserva che la separazione di Ag^+ e di Tl^+ è possibile mediante precipitazione frazionata con ioni Cl^- perché quando inizia la precipitazione di Tl^+ sotto forma di TlCl, la concentrazione di Ag^+ si è ridotta a valori molto bassi.

16.8.3 Influenza del pH sulla solubilità

La solubilità di molti elettroliti come ad esempio le basi poco [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, ecc.] ed i sali poco solubili co anioni di acidi deboli [$Ca_3(PO_4)_2$, BaF_2, $BaCO_3$, CaC_2O_4, Bi_2S_3 e essere influenzata dal pH.

a) Solubilità di idrossidi poco solubili

Consideriamo l'idrossido di magnesio, $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 8{,}9 \cdot 10^{-1}$ equilibrio di solubilità è descritto dall'equazione:

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

e dal suo prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

da cui:

$$P_x = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}; \qquad P_y = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}; \qquad P_z = \frac{Nm\,\bar{v}^2}{3V}$$

si ha che:

$$[Mg^{2+}] = s = \frac{K_{ps}}{\left(\dfrac{K_w^{\,2}}{[H_3O^+]^2}\right)} = \frac{K_{ps}}{K_w^{\,2}} \bullet [H_3O^+]^2$$

Questa espressione mette in relazione la solubilità con $[H_3O$ Esempio 16.32).

ESEMPIO 16.32

Calcolare la solubilità a 20°C di $Zn(OH)_2$ in una soluzione il cui pH è mantenut sapendo che a 20°C la sua K_{ps} è $1{,}8 \bullet 10^{-14}$.

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,OH^-$$

$$[Zn^{2+}] = s = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^2}; \quad \text{ed essendo } [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

si ha che:

$$[Zn^{2+}] = s = \frac{K_{ps}}{K_w^{\,2}} \cdot [H_3O^+]^2$$

Sostituendo i valori numerici, tenendo conto che se il pH = 8,0, $[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ 1
^{1} si ha:

$$s = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-14}}{(1{,}0 \cdot 10^{-14})^2} \cdot (1{,}0 \cdot 10^{-8})^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

b) Sali poco solubili di acidi deboli

Per questo tipo di sali il calcolo della solubilità è più complesso bisogna tenere conto della reazione acido–base della specie ch dall'acido debole. Ci limiteremo al caso in cui questa specie è coniugata di un acido debole monoprotico.

Si consideri un sale poco solubile, genericamente indicato come un acido monoprotico debole HA, avente costante di dissociazi

L'equilibrio di solubilità è:

$$MeA_{(s)} \rightleftharpoons Me^+ + A^-$$

Gli ioni A^- possono parzialmente ricombinarsi con H_2O per l'acido HA:

$$H_2O + A^- \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Si avrà allora $[Me^+] = s = [A^-] + [HA]$.

Dall'espressione di $K_{a(HA)}$ si può ricavare [HA]:

$$[HA] = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a}$$

per cui

$$s = [Me^+] = [A^-] + \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a} = [A^-]\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right]$$

Moltiplicando il membro di sinistra per s e quello di destra per [
ottiene:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[IO_4^-]}{[HIO_4]} = 2{,}30 \cdot 10^{-2}$$

e quindi:

$$s^2 = K_{ps}\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right] \quad \text{ed} \quad s = \sqrt{K_{ps}\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right]}$$

da cui si deduce che la solubilità dipende dalla concen
idrogenionica, cioè dal pH della soluzione, ed è tanto maggiore qu
grande è K_{ps} e quanto minore è K_a (vedi Esempio 16.33).

ESEMPIO 16.33

Calcolare la solubilità di AgCN ($K_{ps} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$) a 25°C in una soluzione acquosa i
è mantenuto uguale ad 1,00. La costante di ionizzazione a 25°C di HCN è: $K_a = 5{,}0 \cdot 1$

$$s = [Ag^+] = [CN^-]\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right]$$

$$s^2 = [Ag^+]\,[CN^-]\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right] = K_{ps}\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right]$$

$$s = \sqrt{K_{ps}\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right]}$$

Se il pH = 1, $[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-1}$ mol • l^{-1} e quindi sostituendo si ha:

$$s = \sqrt{1{,}2 \cdot 10^{-10} \left[1 + \frac{1{,}0 \cdot 10^{-1}}{5{,}0 \cdot 10^{-10}}\right]} = 1{,}6 \cdot 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

16.8.4 Solubilità e composti di coordinazione (complessi)

In alcuni casi la presenza di un forte eccesso di ioni a comune pro aumento della solubilità a causa della formazione di ioni compl comprendere questo fenomeno è utile fare qualche esempio considera una soluzione acquosa satura di AgCl, l'aggiunta di esempio sotto forma di NaCl, provoca inizialmente la precipita un'ulteriore quantità di AgCl. Continuando ad aggiungere Cl^-, precipitato di AgCl si scioglie poiché si forma – la specie comples secondo la seguente reazione:

$$AgCl_{(s)} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

Per gli ioni complessi si può considerare una **costante di stabil formazione globale**, K (o K_F), che è tanto più grande quant complesso è termo– dinamicamente stabile. Nel caso, ad esem $AgCl_2$:

$$Ag^+ + 2\,Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

$$K = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2}$$

Le parentesi quadre che generalmente vengono utilizzate per rac la formula del complesso, nella costante indicano invece le concen

molari.
Per la reazione scritta in senso opposto, la costante di equilibric
costante di instabilità o di **dissociazione**, K_D, e risulta
all'inverso della costante di stabilità:

$$K_D = 1/K$$

La formazione dei complessi è dovuta ad una interazione acido-
Lewis tra uno o più **ligandi** o **leganti** che forniscono coppie di
(basi di Lewis) e uno ione metallico (acido di Lewis) che è in
accettarle.
Bisogna notare che i ligandi possono essere molecole neutre
(Paragrafo 19.12). Come ulteriore esempio di formazione di com
consideri una soluzione acquosa contenente ioni Cu^{2+} e si aggi
essa una soluzione acquosa di ammoniaca. Si osserverà un camb
del colore azzurro in blu scuro (vedi Figura 16.16) dovuto alla for
della specie $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, chiamata ione tetramminorameico
tetrammino rame(II):

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

La costante di stabilità di questo ione complesso è data dalla s
relazione:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4{}^{2+}]}{[Cu^{2+}_{(aq)}][NH_3]^4}$$

Nel caso in cui sia necessario separare Cu^{2+} da altre specie
presenti in soluzione si può effettuare la sua precipitazione sotto
$Cu(OH)_2$ alcalinizzando fortemente la soluzione (ad esempio con

KOH) dopo avere verificato che non avvenga la contem separazione, detta **coprecipitazione**[9], di altri idrossidi poco solul

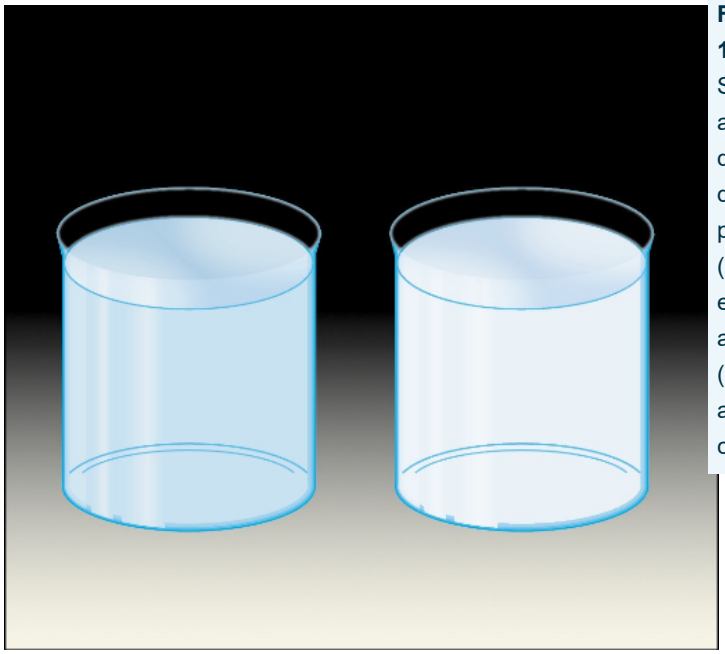


FIGURA 16.16 Soluzioni acquose di solfato di rame in presenza (sinistra) ed in assenza (destra) di ammonia ca.

[9] La coprecip si verifica quando i che si se hanno so molto sir

In presenza di ammoniaca, come riportato sopra, si avrà in formazione del complesso $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ che rimane disciolto in a Possono esistere più costanti di dissociazione parziale, β, che son alla costante di instabilità globale.

Consideriamo come esempio generico il complesso $ML_n^{\ m+}$, do rappresenta una specie metallica ed L un legante neutro:

$$ML_n^{m+} \rightleftharpoons M^{m+} + nL$$

$$K_D = \frac{[M^{m+}]\,[L]^n}{[ML_n^{\ m+}]}$$

Gli equilibri di dissociazione parziale e le relative costanti sono i se

$$ML_n^{m+} \rightleftharpoons ML_{n-1}^{m+} + L \qquad \beta_n = \frac{[ML_{n-1}^{m+}]\,[L]}{[ML_n^{m+}]}$$

.....

$$ML_2^{m+} \rightleftharpoons ML^{m+} + L \qquad \beta_2 = \frac{[ML^{m+}]\,[L]}{[ML_2^{m+}]}$$

$$ML^{m+} \rightleftharpoons ML^{m+} + L \qquad \beta_1 = \frac{[M^{m+}]\,[L]}{[ML^{m+}]}$$

La relazione tra la costante di instabilità globale e quelle di dissc parziale è la seguente:

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$$

INSERTO 16.5 Ioni metallici "hard" e "soft"

La stabilità dei complessi dipende sia dal tipo di specie metallica che agisce da acido sia dalla natura del legante che agisce da base di Lewis.
Sia gli ioni metallici sia i leganti basici sono suddivisi in due classi: "hard" e "soft". E terzo gruppo di specie con caratteristiche intermedie che sono considerate "bor L'appartenenza alla classe "hard" o "soft" è legata alla maggiore o minore polarizzabil nuvola elettronica della specie. In Tabella 16.9 sono riportati alcuni esempi.
Per quanto riguarda i leganti, questi sono "hard" quando l'atomo donatore è F, O complessi più stabili sono formati da acidi "hard" con basi "hard" o da acidi "soft" "soft".

TABELLA 16.9 Esempi di specie metalliche "hard" e "soft"

"Hard"	"Borderline"	"Soft"
H^+, Li^+, Na^+, K^+	Pb^{2+}, Zn^{2+}	Ag^+, Cu^+
Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}	Cu^{2+}, Ni^{2+}	Pd^{2+}, Pt^{2+}
Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}	Co^{2+}, Fe^{2+}	Hg_2^{2+}, Hg^{2+}
Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}		Tl^{3+}

ESEMPIO 16.34

Calcolare la solubilità a 25°C di AgI in una soluzione acquosa di ammoniaca 0,80 M . che a questa temperatura $K_{ps[AgI]} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$ e $K_{[Ag(NH3)2]^+} = 1{,}7 \cdot 10^7$.

$AgI_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$ $\qquad K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$

$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\qquad K = [Ag(NH_3)_2^+]/[Ag^+][NH_3]^2 = 1{,}7 \cdot 10$

Sommando le due reazioni precedenti si ottiene:

$$AgI_{(s)} + 2\ NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + I^-$$

La solubilità $s = [Ag(NH_3)_2{}^+] + [Ag^+]$

sostituendo $[Ag(NH_3)_2{}^+] = K[Ag^+][NH_3]^2$:

$s = K[Ag^+][NH_3]^2 + [Ag^+] = [Ag^+]\ (K[NH_3]^2 + 1)$; inoltre si ricava $[Ag^+] = K_{ps} / [I^-]$ e sosti

$s = K_{ps}\ (K[NH_3]^2 + 1) / [I^-] = 8{,}3 \cdot 10^{-17} \cdot [1{,}7 \cdot 10^7 \cdot (0{,}8)^2 + 1]/s$, da cui:

$s^2 = 9{,}0 \cdot 10^{-10}$ e $s = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$ M.

Bisogna notare che in acqua pura la solubilità di AgI sarebbe stata:

$$r = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2} \qquad \text{con } n = 1, 2, 3, ...$$

ESEMPIO 16.35

Calcolare la solubilità a 25°C di CuCl in una soluzione di NaCl 1,0 M, sapendo che a temperatura $K_{ps[CuCl]} = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ e $K_{[CuCl_2^-]} = 3{,}2 \cdot 10^5$.

I due equilibri da considerare per risolvere l'esercizio sono:

$$CuCl_{(s)} \rightleftharpoons Cu^+ + Cl^-$$

$$Cu^+ + 2\,Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$$

$$s = [Cu^+] + [CuCl_2^-]$$

la concentrazione di ioni cloruro è: $[Cl^-] = C_{NaCl} + [Cu^+] - 2\,[CuCl_2^-] \approx C_{NaCl} = 1$

Quindi:

$$[Cu^+] = Kps/1{,}0 = 1{,}8 \cdot 10^{-7}\ M.$$

$$e\ [CuCl_2^-] = K[Cu^+]\,[Cl^-]^2 = 3{,}2 \cdot 10^5 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-7} \cdot (1{,}0)^2 = 6{,}1 \cdot 10^{-2}$$

$$da\ cui:\ s = [Cu^+] + [CuCl_2^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-7} + 6{,}1 \cdot 10^{-2} = 6{,}1 \cdot 10^{-2}\ M.$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

16.9 Legge di Henry

Nel Capitolo 12 è stata introdotta la legge di Henry a proposito della solubilità dei gas nei liquidi. In questo paragrafo si vedrà com'è possibile determinare la massima quantità di un gas (solubilità) che può sciogliersi in un liquido con cui esso non interagisce chimicamente. Nel caso del solvente acqua, la legge di Henry può essere applicata solo per gas come ad esempio H_2, O_2, N_2, CH_4 ma non potrà essere utilizzata per gas come HCl, NH_3 o SO_2 che reagiscono con l'acqua secondo le seguenti reazioni:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Quando il gas interagisce chimicamente con il solvente, la sua solubilità è elevata e la soluzione risulta non ideale. Se, invece, il gas non interagisce con il solvente la sua solubilità è generalmente piccola e la soluzione risulta ideale.

Supponendo che si verifichi questa seconda condizione, immaginiamo di introdurre un gas A in un recipiente chiuso, mantenuto a temperatura costante T, dove è posto un liquido B.

Dopo un certo tempo una parte del gas si sarà solubilizzata e si raggiungerà un equilibrio tra le molecole del gas A presente in soluzione e quelle presenti nella zona sovrastante.

Se indichiamo con X_G la frazione molare del gas nella soluzione, con P_G la pressione del gas A sovrastante la soluzione e con K una costante che dipende solo dalla temperatura, si può scrivere la

seguente relazione che prende il nome di **legge di Henry** e che ricorda la legge di Raoult:

$$V_1 = V_0P_0/P$$

da cui:

$$n_L + n_V = n$$

A temperatura costante, quindi, la solubilità di un gas poco solubile non dipende dal tipo di solvente ma è direttamente proporzionale alla pressione del gas nella fase gassosa sovrastante la soluzione, essendo funzione solo del rapporto P_G/K. Inoltre, a pressione costante la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura (un aumento di T, infatti, fa aumentare K).
K, **costante di Henry**, varia da gas a gas, ha le dimensioni di una pressione e viene generalmente misurata in atmosfere. La Tabella 16.10 riporta i valori di K per alcuni gas a diverse temperature.
La legge di Henry si applica sia quando si è in presenza di un solo gas che di miscele. In quest'ultimo caso bisognerà considerare la pressione parziale e la costante K di ogni singolo gas. Bisogna notare che i rapporti molari che due gas hanno in una miscela gassosa non si mantengono inalterati nella soluzione. Questo capita perché le costanti di Henry sono diverse da gas a gas. Gli esempi che seguono aiutano a capire meglio i concetti sopra esposti.

TABELLA 16.10 Valori di K per alcuni gas a varie temperature

Temperatura °C	$K \cdot 10^{-3}$ (atm)			
	H_2	CH_4	N_2	O_2
10	6,4	30	67	33
20	6,8	38	80	40
30	7,3	45	92	48

ESEMPIO 16.36

Stabilire quanti grammi di metano (CH_4) possono essere solubilizzati in 180 l di H_2O alla temperatura di 20°C ($d = 1\ g \cdot ml^{-1}$) quando la pressione del CH_4 presente nella fase gassosa sovrastante la soluzione è di 0,57 atm. La costante di Henry, K, per il CH_4 alla temperatura di 20 °C è uguale a 38.000 atm.

Con i dati a disposizione è possibile calcolare la frazione molare del metano (X_{CH_4}) nella soluzione acquosa. Infatti:

$$X_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{K} = \frac{0{,}57}{38.000} = 1{,}5 \cdot 10^{-5} = \frac{\text{moli di } CH_4}{\text{moli di } H_2O + \text{moli di } CH_4}$$

Visto il valore molto basso di X_{CH_4}, le moli di CH_4 possono essere trascurate rispetto a quelle di H_2O e quindi:

$$X_{CH_4} \cong \frac{\text{moli di } CH_4}{\text{moli di } H_2O} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{moli di } CH_4 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{moli di } H_2O$$

Bisogna adesso calcolare a quante moli corrispondono i 180 l di H_2O. Essendo la densità dell'acqua unitaria si ha:

$$180\ l \equiv 180\ kg = 180.000\ g$$

$$\text{moli di } H_2O = \frac{180.000\ g}{18\ g \cdot mol^{-1}} = 10.000\ mol$$

Le moli di CH_4 solubilizzate in 180 l di H_2O saranno quindi:

$$\text{moli di } CH_4 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot \text{moli di } H_2O = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 10.000 = 0{,}15\ mol$$

e di conseguenza la massa di CH_4 solubilizzata è:

$$\text{massa di } CH_4 = 0{,}15\ mol \cdot 16\ g \cdot mol^{-1} = 2{,}4\ g$$

ESEMPIO 16.37

L'aria ha una composizione molare pari a circa il 20% di O_2 e l'80 % di N_2. Calcolare le composizioni molari di O_2 e N_2 in acqua quando l'aria viene messa in contatto con essa alla temperatura di 10°C e alla pressione totale di 1 atm. Le costanti di Henry per O_2 e N_2 sono rispettivamente, 33.000 e 67.000 atm.

Le pressioni parziali di O_2 e di N_2 nell'aria sono:

$p_{O_2} = 1\ atm \cdot 0{,}2 = 0{,}2\ atm$ e $p_{N_2} = 1\ atm \cdot 0{,}8 = 0{,}8\ atm$

Le frazioni molari di O_2 e di N_2 in acqua saranno quindi:

$$X_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{0{,}2}{33.000} = 6 \cdot 10^{-6}$$

$$X_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{K_{N_2}} = \frac{0{,}8}{67.000} = 1 \cdot 10^{-5}$$

Il rapporto tra le moli di ossigeno e azoto presenti in soluzione acquosa sarà quindi:

$$\frac{X_{O_2}}{X_{N_2}} = \frac{6 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-5}} = 0{,}5$$

Quindi in soluzione per ogni mole di N_2 ci saranno 0,5 mol di O_2 e di conseguenza avremo 0,5 mol di O_2 per 1,5 mol di $O_2 + N_2$.
Le composizioni molari di O_2 e di N_2 saranno quindi:

$$\%O_2 = \frac{0{,}5 \cdot 100}{1{,}5} = 33\%$$

$$\%N_2 = 100 - 33 = 67\%$$

Come si può vedere, in soluzione acquosa si ha un arricchimento di ossigeno rispetto all'azoto poiché quest'ultimo gas è meno solubile dell'ossigeno (l'O_2 ha una costante di Henry più piccola rispetto all'N_2).

Esercizi e Quesiti

16.1 In un recipiente si mescolano 100,0 m^3 di soluzione di KOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M e 100 m^3 di soluzione di NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M. Calcolare il pH.

16.2 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 40,0 ml di HCl 0,15 M e 25,0 ml di NaOH 0,20 M.

16.3 Indicare il pH della soluzione dopo aver aggiunto 50,0 ml di KOH $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M a 100 ml di una soluzione contenente 9,8 g $\cdot$ l^{-1} di H_3PO_4, sapendo che la costante di dissociazione K_{a1} dell'H_3PO_4 è $7{,}1 \cdot 10^{-3}$.

16.4 Quanti grammi di KNO_2 devono essere disciolti in 200,0 ml di H_2O per ottenere un pH = 8,0? La K_a dell'HNO_2 è $5{,}1 \cdot 10^{-4}$.

16.5 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 212,3 g di K_3PO_4 e 0,5 moli di HCl in 2,00 l di H_2O. La K_{a3} di H_3PO_4 è $4{,}0 \cdot 10^{-13}$.

16.6 Calcolare i grammi di CH_3COONa che devono essere aggiunti a 100,0 ml di HCl $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M dopo avere diluito sino a 2,0 l per ottenere una soluzione a pH = 3,52, sapendo che K_a per l'acido acetico è $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

16.7 Calcolare il pH di una soluzione $3 \cdot 10^{-2}$ M di Ba(OH) (base forte).

16.8 Calcolare la K_a di HN_3 (acido azotidrico) a 25°C sapendo che, sciogliendo $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ g di HN_3 in 2250,0 ml di H_2O, si ha un pH = 4,05.

16.9 Calcolare la K_b di una base monoprotica BOH la cui soluzione $6{,}00 \cdot 10^{-2}$ M ha un pH = 11,00.

16.10 Calcolare il pH di una soluzione $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ M di $NaHCO_3$. Per l'acido carbonico $K_{a1} = 4{,}30 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$.

16.11 Una soluzione $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M di CH_3COOH ($K_a = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$) viene titolata con NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M. Calcolare il pH della soluzione dopo l'aggiunta di 25,0 ml di NaOH a 25,0 ml della soluzione di CH_3COOH.

16.12 Calcolare come varia il pH di 1 l di una soluzione tampone costituita da una soluzione $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ M di HCOOH e $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ M di HCOONa, quando si aggiungono 0,40 g di NaOH. La costante di dissociazione dell'acido debole HCOOH è $2{,}1 \cdot 10^{-4}$.

16.13 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 100,0 ml di H_2SO_4 $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M con 500,0 ml di CH_3COONa $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M.

16.14 Calcolare quanti grammi di CH_3COOH sono presenti in 1,00 l di aceto, quando 20,0 ml di esso vengono titolati con 23,0 ml di NaOH $1{,}00 \cdot 10^{-1}$N.

16.15 Determinare quanti grammi di $H_2C_2O_4$ possono essere titolati da 25,0 ml di $KMnO_4$ $5{,}00 \cdot 10^{-1}$ N in ambiente acido per acido solforico.

16.16 Quanti grammi di $AgNO_3$ vengono titolati da 1 ml di una soluzione di NaCl la cui concentrazione è $58{,}5\ g \cdot l^{-1}$?

16.17 Il K_{ps} di BaF_2 è $1{,}7 \cdot 10^{-6}$, a 25°C. Considerando l'aggiunta di 0,300 g di NaF ad 1,00 l di soluzione $2{,}0 \cdot 10^{-1}$ M di $BaCl_2$, determinare:

a) se si forma un precipitato di BaF_2 e perché;

b) la massa del precipitato;

c) la concentrazione finale degli ioni Ba^{2+} ed F^-.

16.18 Calcolare il K_{ps} di $La_2(C_2O_4)_3$ (ossalato di lantanio) sapendo che una sua soluzione satura, a 25°C, ne contiene $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol• l^{-1}.

16.19 Stabilire quale delle sostanze elencate è la più adatta a sciogliere un precipitato di $BaCO_3$:

a) HCl;

b) $BaCl_2$;

c) Na_2CO_3;

d) $Ba(OH)_2$.

16.20 Stabilire quale tra i seguenti sali è meno solubile a 25°C:

a) $BaSO_4$ con $K_{ps} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$;

b) $PbBr_2$ con $K_{ps} = 7{,}9 \cdot 10^{-5}$;

c) Ag_3PO_4 con $K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$.

16.21 Conoscendo il prodotto di solubilità di CuI e la costante di formazione del CuI_2^- a partire da CuI, calcolare la solubilità di CuI in una soluzione $1 \cdot 10^{-4}$ M di KI:

$K_{ps} = [Cu^+][I^-] = 1 \cdot 10^{-12}$

$K = [CuI^-]/[CuI][I^-] = 7{,}9 \cdot 10^{-4}$

16.22 Calcolare la concentrazione di $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e di Cu^{2+} all'equilibrio quando 0,22 moli di $Cu(NO_3)_2$ e 1,70 moli di NH_3 sono sciolti in H_2O fino ad un volume finale di 1 l. ($K_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 3{,}9 \cdot 10^{-12}$).

16.23 Fe(III) può essere precipitato da una soluzione acida per aggiunta di OH^- con formazione di $Fe(OH)_{3(s)}$. A quale concentrazione di OH^- la concentrazione di Fe(III) si ridurrà a $1 \cdot 10^{-11}$ M? Utilizzando Fe(II), quale concentrazione di OH^- è necessaria per ridurre la concentrazione di Fe(II) a 1 • 10–11 M? $pK_{psFe(OH)2} = 14{,}1$; $pK_{psFe(OH)_3}=37{,}2$.

16.24 Calcolare la massima quantità di idrogeno espressa in grammi che è possibile solubilizzare in $1m^3$ di acqua alla temperatura di 30°C quando la sua pressione nella fase gassosa sovrastante l'acqua è uguale a 0,3 atm. Alla temperatura di 30°C la costante di Henry è uguale a 7.300 e la densità dell'acqua è $1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

16.25 Il pH di una soluzione di HCOOH ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$) è 3,8. Calcolare la concentrazione iniziale dell'acido ed il suo grado di dissociazione.

16.26 Determinare la variazione di pH di una soluzione 0,1 M di HCl a 100 ml della quale vengono aggiunti:

a) 10 ml di una soluzione 0,25 M di NaOH;

b) 40 ml di una soluzione 0,25 M di NaOH;

c) 50 ml di una soluzione 0,25 M di NaOH.

16.27 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 50 ml di una soluzione 0,1 M di HCl con 150 ml di una soluzione 0,1 M di NH_3 ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

16.28 Calcolare il prodotto di solubilità di $PbCl_2$ se una sua soluzione acquosa satura contiene 0,2207 g di elettrolita disciolto.

16.29 Calcolare la solubilità molare del solfato di bario in una soluzione 0,02 M di solfato di sodio. ($K_{psBaSO4} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$).

16.30 25 ml di una soluzione 0,002 M di cromato di potassio vengono mescolati a 75 ml di una soluzione di nitrato di piombo(II) 0,000125 M. Sapendo che il K_{ps} del cromato di piombo(II) vale $1,8 \cdot 10^{-14}$ prevedere se si ha formazione di precipitato.

16.31 Una soluzione 0,12 M di acido acetico è stata portata a pH = 5 mediante l'aggiunta di una base forte. Calcolare il grado di dissociazione dell'acido. ($K_{aCH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

16.32 Calcolare il volume di KOH 0,3 M che si deve aggiungere a 200 ml di una soluzione 0,2 M di acido ossalico ($H_2C_2O_4$) per ottenere un tampone a pH = 5. ($K_{a1H_2C_2O_4} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2H_2C_2O_4} = 5,4 \cdot 10^{-5}$).

17 Elettrochimica

Introduzione

L'elettrochimica è quella parte della chimica che si interessa dei processi che coinvolgono il trasferimento di elettroni, cioè le reazioni di ossido–riduzione (o **reazioni redox**). Come mostrato nel Capitolo 6 una reazione di ossido–riduzione è il risultato del bilancio di una semireazione di ossidazione e di una semireazione di riduzione. I due processi avvengono contemporaneamente per cui esiste una riduzione in quanto c'è un'ossidazione e viceversa.

In questo capitolo vengono illustrati gli aspetti termodinamici che permettono di prevedere l'andamento di una reazione di ossido–riduzione. In particolare, se una reazione redox è spontanea, l'energia chimica coinvolta può essere trasformata in energia elettrica tramite un dispositivo chiamato **pila** o **elemento galvanico**. Se invece una reazione redox non avviene spontaneamente, essa può essere realizzata ugualmente fornendo energia dall'esterno. La trasformazione di energia elettrica in energia chimica secondo un processo opposto a quello che avviene in una pila prende il nome di **elettrolisi**.

17.1 Le pile

Si consideri una reazione redox spontanea, come ad esempio la seguente:

$$[H_3O^+]^2 - C_a \bullet [H_3O^+] - K_w = 0$$

In questa reazione gli elettroni forniti dallo Zn metallico (riducente) vengono acquistati dagli ioni Cu^{2+} (ossidante) che si riducono a Cu metallico, mentre lo Zn metallico si ossida dando ioni Zn^{2+}.

Se immergiamo una barretta di Zn in una soluzione di solfato di rame, $CuSO_4$, che risulta colorata in azzurro, si potrà osservare che del Cu metallico si deposita sul fondo del recipiente mentre la barretta di Zn si assottiglia. Contemporaneamente il colore azzurro della soluzione gradualmente scompare perché gli ioni Cu^{2+} vengono rimpiazzati da ioni Zn^{2+} incolori. La Figura 17.1 illustra quanto descritto.

La stessa reazione può essere realizzata facendo avvenire separatamente le semireazioni di ossidazione e di riduzione in due scomparti distinti, chiamati **semielementi galvanici**, come illustrato nella Figura 17.2.

Il sistema mostrato nella Figura 17.2 prende il nome di **pila Daniell** ed è costituito da una barretta di zinco immersa in una soluzione contenente ioni Zn^{2+}

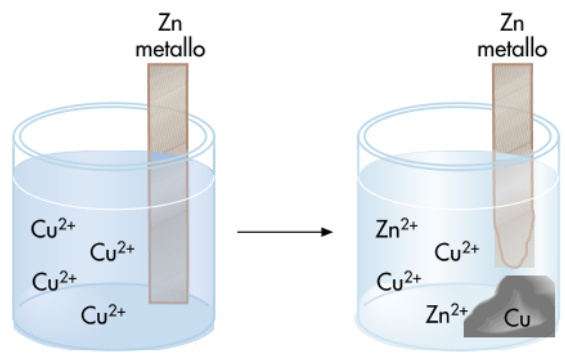


FIGURA 17.1 Rappresentazione della reazione tra Zn metallico e ioni Cu^{2+}.

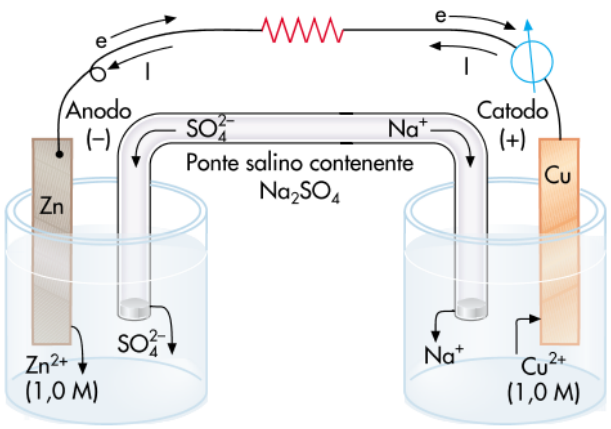


FIGURA 17.2 Rappresentazione schematica della pila Daniell, dove avviene la reazione descritta in Figura 17.1.

e da una barretta di rame immersa in una soluzione contenente ioni Cu^{2+}. Le due soluzioni sono comunicanti tra di loro tramite un **ponte salino** (o un setto poroso) che ha la funzione di permettere il contatto elettrico tra le soluzioni impedendone il mescolamento. Il ponte salino è costituito da una matrice gelatinosa nella quale è dispersa una soluzione acquosa concentrata di un elettrolita forte come Na_2SO_4.

Se le barrette di zinco e di rame, che costituiscono gli **elettrodi** della pila, sono collegate tramite un filo metallico, con l'ausilio di un amperometro collegato in serie è possibile misurare una

corrente elettrica dovuta ad un flusso di elettroni dall'elettrodo di zinco all'elettrodo del rame.
La semireazione di ossidazione avviene all'elettrodo di zinco, dove si ha produzione di ioni Zn^{2+} ed elettroni :

$$K_{ps} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Gli ioni Zn^{2+} migrano dall'elettrodo verso la soluzione mentre gli elettroni attraverso il filo esterno raggiungono l'elettrodo di rame, dove avviene la semireazione di riduzione:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

Gli ioni Cu^{2+} della soluzione acquistano elettroni trasformandosi in rame metallico che si deposita sull'elettrodo, ispessendolo.
La soluzione nella quale è immerso l'elettrodo di Zn si arricchisce di ioni Zn^{2+} caricandosi positivamente; invece la soluzione nella quale è immerso l'elettrodo di Cu si carica negativamente poiché vengono consumati ioni positivi Cu^{2+}. Le due soluzioni risulterebbero così sbilanciate elettricamente e questo bloccherebbe la reazione. Il ponte salino permette la diffusione di anioni ($SO_4^{\ 2-}$ nel caso specifico) verso la soluzione contenente ioni Zn^{2+} e di cationi (nel caso specifico Na^+) verso la soluzione contenente ioni Cu^{2+}, provvedendo a mantenere la neutralità delle due soluzioni.
La pila Daniell può essere schematizzata:

$$Zn/\ Zn^{2+}_{(aq)}\ //\ Cu^{2+}_{(aq)}\ /\ Cu$$

dove con una sbarretta (una linea verticale) si indica il contatto tra l'elettrodo e la soluzione, mentre con la doppia sbarretta (una doppia linea verticale) viene rappresentato il contatto tra i due semielementi.

Una qualunque pila, o **elemento galvanico**, può essere realizzata accoppiando due differenti **semielementi**, nei quali avverranno separatamente una reazione di riduzione e una reazione di ossidazione, come per esempio:

$$Zn/\ Zn^{2+}{}_{(aq)}\ //\ Ag^{+}{}_{(aq)}\ /Ag$$

In questa pila nel semielemento di sinistra avviene la reazione di ossidazione da Zn metallico a ioni Zn^{2+}:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}]\ [OH^{-}]^{2}$$

mentre nel semielemento di destra avviene la riduzione di ioni Ag^{+} ad Ag metallico:

$$Ag^{+}{}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.2 Potenziale di un semielemento

Il passaggio di corrente in una pila avviene a causa di una differenza tra i potenziali assunti dai singoli elettrodi rispetto alle soluzioni nelle quali sono immersi. Nella pila Daniell gli elettroni migrano dallo zinco al rame poiché il potenziale dell'elettrodo di rame risulta maggiore di quello dell'elettrodo di zinco.

La corrente, **I**, è dovuta al flusso di elettroni ma **convenzionalmente** si assume che sia la conseguenza del movimento di ipotetiche cariche positive in direzione opposta. Come mostrato nella Figura 17.2, la corrente, **I,** (che rappresenta la quantità di carica che passa nell'unità di tempo, $I = \frac{q}{t}$) è diretta in t verso opposto al moto degli elettroni. In base alla circolazione delle cariche, l'elettrodo di rame rappresenta il **polo positivo** della pila, mentre l'elettrodo di zinco ne risulta il **polo negativo**. Il polo positivo, dove avviene la reazione di riduzione, è detto **catodo**, mentre il polo negativo, dove avviene la reazione di ossidazione, è detto **anodo**.

Se i due elettrodi vengono collegati ai morsetti di un voltmetro, è possibile misurare una **differenza di potenziale** (**d.d.p.**) che viene chiamata **forza elettromotrice** (**f.e.m.**) della pila (Figura 17.3).

A causa dell'elevatissima resistenza interna del voltmetro, durante la misurazione non si ha praticamente passaggio di corrente, per cui la f.e.m. rappresenta la d.d.p. massima tra i due elettrodi (condizione di circuito aperto).

La f.e.m. di una pila è data dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo positivo e il potenziale dell'elettrodo negativo, cioé la differenza tra il potenziale del semielemento dove avviene la riduzione e quello del semielemento dove avviene l'ossidazione. Detta **E** la f.e. m. della pila, si può scrivere:

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{riduzione} - E_{ossidazione}$$

dove $E_{(+)}$, $E_{(-)}$, $E_{riduzione}$ e $E_{ossidazione}$ sono i potenziali dei due elettrodi, indicati in modi diversi. Poiché non è possibile conoscere il potenziale assoluto di un semielemento, si ricorre ad un **semielemento di riferimento** a cui si attribuisce un **potenziale convenzionale** di **0 V** a qualunque temperatura.

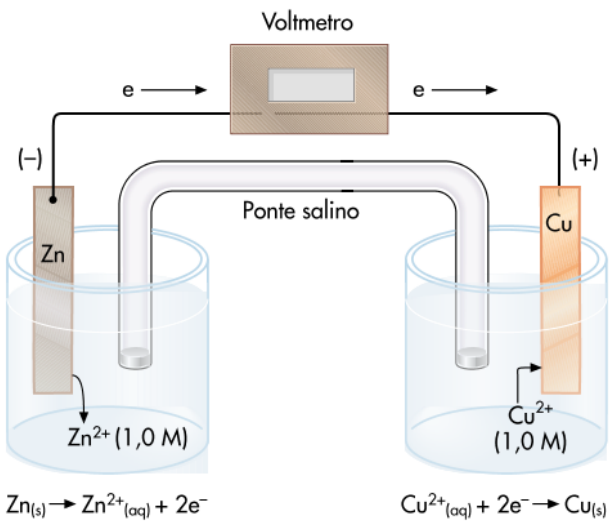


FIGURA 17.3 Misura della f.e.m. di una pila.

Il semielemento di riferimento usato, detto anche **elettrodo normale standard**, è l'**elettrodo normale ad idrogeno**, costituito da una laminetta di platino immersa in una soluzione

acquosa 1,0 M di H^+, saturata con H_2 gassoso alla pressione di 1 atmosfera (Figura 17.4).

La lamina di platino viene platinata depositandole sopra uno strato di polvere di platino in maniera da aumentare notevolmente la superficie geometrica. In questo modo viene favorito un maggiore adsorbimento di molecole di H_2 presenti in soluzione per cui l'energia di attivazione della reazione diminuisce e la costante di velocità aumenta. L'elettrodo normale ad idrogeno viene schematizzato come:

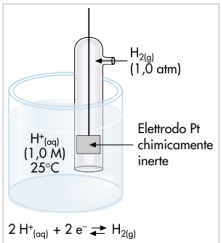


FIGURA 17.4 Rappresentazione dell'elettrodo normale ad idrogeno: la laminetta di Pt, che è un elemento inerte chimicamente, è saldata all'interno di una campanella di vetro nella quale gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di 1 atmosfera. L'elettrodo è immerso in una soluzione 1,0 M di ioni H^+.

$$\underset{P = 1\,atm}{H_{2(g)}},\ \ \underset{C = 1{,}0\ M}{Pt\ /\ H^+}$$

L'equilibrio che si stabilisce tra elettrodo e soluzione è il seguente:

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$$

L'elettrodo può funzionare da polo positivo o da polo negativo a seconda del semielemento con il quale viene accoppiato. Nel primo caso avverrà la riduzione degli ioni H^+ ad H_2 gassoso, nel secondo caso l'ossidazione di H_2 gassoso a ioni H^+.

Il potenziale dell'elettrodo normale a idrogeno viene indicato con il simbolo o E_{H^+/H_2}. Avendo a disposizione l'elettrodo di riferimento, è possibile determinare il potenziale dei vari semielementi. Per fare ciò, è opportuno ed utile utilizzare i

semielementi, di cui si vuole misurare il potenziale, in particolari condizioni, dette normali o standard. Queste condizioni sono:

- la temperatura di 25°C;
- per le sostanze gassose, la pressione di 1,0 atm;
- per le soluzioni, la concentrazione 1,0 M.

17.2.1 Potenziale di un semielemento in cui l'elettrodo partecipa alla reazione elettrodica

Il potenziale di un metallo a contatto con la soluzione dei propri ioni a concentrazione unitaria prende il nome di potenziale normale del metallo, E°. La f.e.m. di una pila in cui tutte le specie si trovano nelle condizioni standard è data dalla seguente espressione:

$$E° = E°_{catodo} - E°_{anodo}$$

dove E° è la f.e.m. standard, data dalla differenza tra il potenziale standard dell'elettrodo positivo ($E_+°$) e il potenziale standard dell'elettrodo negativo ($E_-°$).

Il potenziale normale del semielemento costituito da un elettrodo di rame immerso in una soluzione 1 M di ioni Cu^{2+} può essere determinato misurando la f.e.m. della seguente pila standard:

$$\underset{P = 1atm}{H_{2(g)},} \; \underset{C = 1,0\ M}{Pt/\ H^+} \quad // \; \underset{C = 1,0\ M}{Cu^{2+}} \quad /Cu$$

In questa pila (Figura 17.5) avviene spontaneamente la seguente reazione redox:

$$[H_3O^+]^2 - C_a \bullet [H_3O^+] - K_w = 0$$

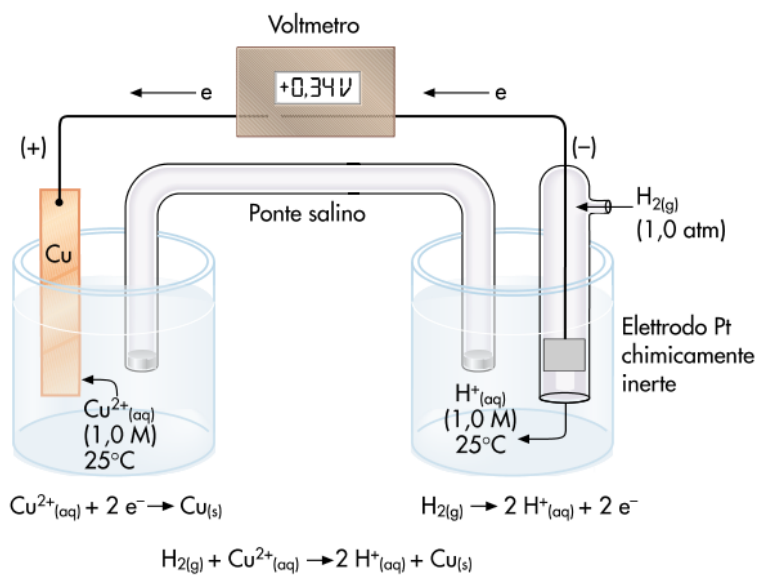


FIGURA 17.5 Rappresentazione della pila ottenuta accoppiando l'elettrodo normale a Cu con l'elettrodo normale ad idrogeno.

come conseguenza della reazione di ossidazione:

$$H_{2(g)} \rightarrow 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$$

e della reazione di riduzione:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

Gli elettroni rilasciati dall'idrogeno gassoso riducono gli ioni Cu^{2+} a Cu metallico, migrando dall'elettrodo ad idrogeno, che rappresenta il polo negativo della pila, all'elettrodo di rame, che ne costituisce il polo positivo.
La f.e.m. di questa pila è:

$$E° = E°_{+} - E°_{-} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{H^{+}/H_2}$$

dove $E°_{Cu^{2+}/Cu}$ ed $E°_{H^{+}/H_2}$ sono rispettivamente i potenziali normali del semielemento Cu^{2+}/Cu e dell'elettrodo normale a idrogeno. Il valore della f.e.m. misurata con il voltmetro risulta 0,34 V, per cui, essendo $E°_{H^{+}/H_2} = 0$ V, si può scrivere:

$$E° = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{H^{+}/H_2} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - 0 = 0{,}34 \text{ V}$$

da cui si ricava:

$$\Psi = N(c_A\psi_A + c_B\psi_B)$$

Analogamente si può misurare il potenziale normale del semielemento Zn^{2+}/Zn, costruendo una pila standard i cui elettrodi sono rispettivamente un elettrodo normale a Zn e l'elettrodo normale ad idrogeno:

$$Zn/\underset{C = 1M}{Zn^{2+}_{(aq)}} \quad // \underset{C= 1M}{H^{+}} \quad / \underset{P = 1atm}{Pt,\ H_{2(g)}}$$

In questa pila la reazione redox spontanea che avviene è la seguente:

$$HBr + H_2O \longrightarrow Br^{-} + H_3O^{+}$$

come conseguenza della reazione di ossidazione:

$$2\ Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^{-}$$

e della reazione di riduzione:

$$2\ Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^{-}$$

Gli elettroni ceduti dallo zinco metallico sono catturati dagli ioni H^+ che si trasformano in idrogeno gassoso. L'elettrodo ad idrogeno funziona quindi come polo positivo e l'elettrodo di zinco come polo negativo. La f.e.m. di questa pila è:

$$p = p^\circ_{CHCl_3} \cdot X_{CHCl_3} + p^\circ_{CCl_4} \cdot X_{CCl_4}$$

Sperimentalmente la f.e.m. della pila è 0,76 V, per cui, essendo $E^\circ_{H^+/H_2} = 0$ V si ha:

$$E^\circ = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}76 \text{ V}$$

da cui si ricava:

$$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

Nella Figura 17.6 è rappresentata la pila sopra descritta.

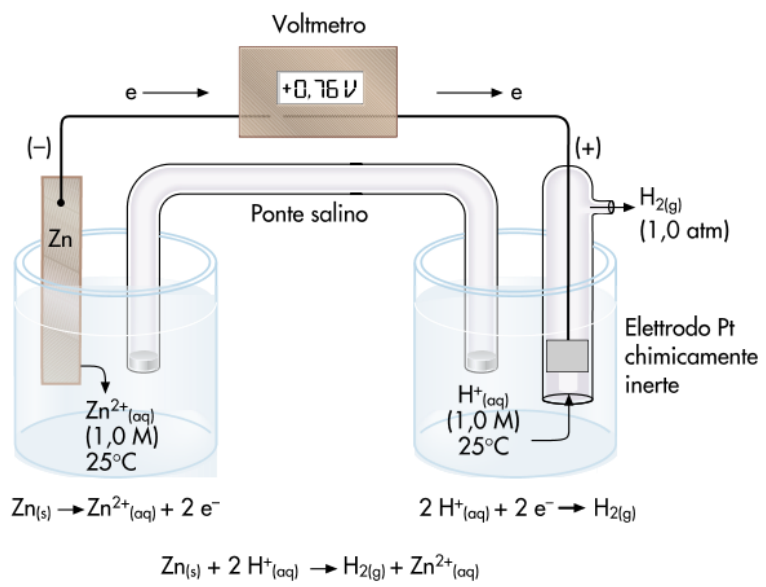


FIGURA 17.6 Rappresentazione della pila ottenuta accoppiando l'elettrodo normale a Zn con l'elettrodo normale ad idrogeno.

Misurando la f.e.m. delle pile standard ottenute accoppiando l'elettrodo normale ad idrogeno con semielementi costituiti dai vari metalli immersi in soluzioni 1 M dei propri ioni è possibile determinare i potenziali normali che sono riportati nella Tabella 17.1.

I potenziali sono riportati come potenziali normali di riduzione poiché per convenzione i valori di E° sono sempre riferiti alla semireazione di riduzione. In questo modo risultano positivi i potenziali normali dei semielementi costituiti da coppie redox la cui specie ossidata si riduce quando essi vengono messi in contatto con il semielemento normale ad idrogeno per costituire una pila, e negativi quelli per i quali la specie ridotta della coppia redox si ossida.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)} \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = +\,0{,}34\ V$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)} \qquad E°_{Zn^{2+}/Zn} = -\,0{,}76\ V$$

Come mostrato nella tabella i valori di E° possono essere positivi e negativi, divisi dal valore di 0 V, assunto come riferimento convenzionale dei potenziali.

Nel caso della pila Daniell, se le concentrazioni delle soluzioni sono entrambe 1 M, la f.e.m. risulta pari a 1,1 V.

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{5{,}0 \cdot 10^{-4}} = 2{,}0 \cdot 10^{-11}$$

Il polo positivo è l'elettrodo di rame, nel quale avviene la reazione di riduzione mentre l'elettrodo negativo è quello di zinco nel quale si verifica la reazione di ossidazione. La f.e.m. è quindi:

$$E° = E°_{+} - E°_{-} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}34 - (-\,0{,}76) = 1{,}1\ V$$

TABELLA 17.1 Potenziali normali di alcuni metalli a 25°C

Semireazione	E°, V
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Pd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pd$	+0,83
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg$	+0,79
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Co$	−0,28
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$	−0,40
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	−1,18

Conoscendo i valori di E° di vari semielementi, è possibile calcolare la f.e.m. delle pile ottenute accoppiando due semielementi diversi. Ovviamente il polo positivo della pila sarà sempre costituito dal semielemento con potenziale maggiore poiché la f.e.m. deve avere un valore maggiore di zero.

ESEMPIO 17.1

Determinare a 25°C il polo positivo ed il polo negativo, le reazioni agli elettrodi e la f.e.m. della seguente pila:

$$Zn/\,Zn^{2+}\ \ //\,Fe^{2+}\ /Fe$$

$$1\,M \qquad 1\,M$$

sapendo che $\overset{\circ}{E}_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\,V$ *e* $\overset{\circ}{E}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,V$

Il polo positivo è costituito dal semielemento con il potenziale normale più alto per cui la coppia Fe^{2+}/Fe avrà una maggiore tendenza alla riduzione mentre la coppia Zn^{2+}/Zn, con E° minore, tenderà ad ossidarsi e costituirà quindi il polo negativo:

$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	polo (+), riduzione
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$	polo (–), ossidazione
$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$	processo globale

$$\text{f.e.m.} = E^\circ_+ - E^\circ_- = -0{,}44 - (-0{,}76) = 0{,}32\ \text{V}$$

ESEMPIO 17.2

Determinare a 25°C la f.e.m. della seguente pila:

$$\underset{1\,M}{Sn/\,Sn^{2+}}\ //\ \underset{1\,M}{Ag^+\ /Ag}$$

dopo avere indicato le semireazioni elettrodiche e la reazione redox globale, sapendo che $\overset{\circ}{E}_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14\,V$ *e* $\overset{\circ}{E}_{Ag^+/Ag} = -0{,}80\,V$

Il semielemento Ag^+/Ag costituisce il polo positivo poiché ha un potenziale normale di riduzione maggiore di quello del semielemento Sn^{2+}/Sn. Le reazioni elettrodiche sono:

$$2\,Ag^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,Ag \qquad \text{polo (+), riduzione}$$

$$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e^- \qquad \text{polo (–), ossidazione}$$

$$2\,Ag^+ + Sn \rightarrow 2\,Ag + Sn^{2+} \qquad \text{processo globale}$$

$$\text{f.e.m.} = E^\circ_+ - E^\circ_- = 0{,}80 - (-0{,}14) = 0{,}94\ V$$

17.2.2 Potenziale di semielementi in cui l'elettrodo non partecipa alla reazione elettrodica

Esistono dei semielementi nei quali l'elettrodo metallico non prende parte direttamente alla reazione di ossidazione o di riduzione ma ha la sola funzione di permettere lo scambio di elettroni tra specie differenti presenti nella soluzione elettrolitica.
Se si collega un filo di platino immerso in una soluzione contenente contemporaneamente ioni Fe^{2+} e ioni Fe^{3+} con un elettrodo normale ad idrogeno, è possibile misurare una d.d.p. il cui valore dipende dalle quantità relative delle due specie ioniche. Se le concentrazioni delle due specie ioniche sono entrambe 1 M, il valore di d.d.p. misurata rappresenta il potenziale normale del semielemento.

$$\underset{P = 1atm}{H_{2(g)}},\ Pt/\ \underset{C = 1{,}0\ M}{H^+}\ //\ \underset{C = 1{,}0\ M}{Fe^{3+}}\ ,\ \underset{C = 1{,}0\ M}{Fe^{2+}}\ /Pt$$

Dal verso della corrente si osserva che il polo positivo è il semielemento contenente la coppia $Fe^{3+}/\ Fe^{2+}$ nel quale avviene

la reazione di riduzione:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

Al polo negativo avviene la reazione di ossidazione:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + ...$$

La reazione globale è:

$$2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ \longrightarrow I_2 + 6H_2O$$

Sperimentalmente la f.e.m. della pila è 0,77 V, per cui:

$$E° = E°_+ - E°_- = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E°_{H^+/H_2} = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0 = 0{,}77\ V$$

$$E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +\,0{,}77\ V$$

Un altro esempio di semielemento in cui l'elettrodo non partecipa alla reazione elettrodica è:

$$Pt/\ MnO_4^-\ ,\ Mn^{2+}\ ,\ H^+$$

In questo caso la semireazione di riduzione è la seguente:

$$\Delta G° = -RTlnK_c{}^* = -RTln[K_c\ (1/C°)^{\Delta n}]$$

Se le concentrazioni delle specie ioniche sono tutte 1 M, il potenziale normale di questo semielemento è:

$$E°_{MnO_4^-\ ,\ Mn^{2+}} = +\,1{,}51\ V.$$

La presenza di un elettrodo inerte permette di costruire dei semielementi nei quali possono avvenire delle reazioni tra sostanze non metalliche allo stato elementare e i loro

corrispondenti ioni in soluzione (come per esempio l'elettrodo a idrogeno). Un altro esempio è l'elettrodo a cloro, costituito da un filo di platino immerso in una soluzione contenente ioni Cl^- nella quale viene fatto gorgogliare del cloro gassoso:

$$Cl_{2(g)}, Pt/ Cl^-$$

L'equilibrio che si stabilisce tra elettrodo e soluzione è il seguente:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Se la concentrazione di ioni Cl^- e la pressione di Cl_2 sono unitarie, il potenziale del semielemento corrisponde al potenziale normale $E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-}$ il cui valore è + 1,36 V.

17.2.3 Serie dei potenziali normali dei semielementi

Tramite l'elettrodo normale ad idrogeno è possibile determinare il potenziale normale di qualunque semielemento nel quale può avvenire la generica reazione di ossidazione o di riduzione:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

dove a e b sono i coefficienti stechiometrici, Ox è la forma **ossidata**, Rid è la forma **ridotta** e n rappresenta il numero di elettroni scambiati.

Nella Tabella 17.2. sono riportati i valori dei potenziali standard di riduzione di alcune coppie redox, espressi come $E^{\circ}_{ox/red}$ poiché per convenzione i valori di E° sono sempre riferiti alla semireazione di riduzione.

Ma qual è il significato di E°? Per come è stato ricavato, esso dà una misura quantitativa della tendenza di una qualunque coppia redox a comportarsi come ossidante o come riducente rispetto alla coppia H^+/H_2. Noti i valori di E° delle varie coppie, è possibile quindi stabilire la direzione verso cui può evolvere un qualunque sistema ossidoriduttivo quando interagisce con un altro sistema.
La serie dei potenziali normali riportati nella Tabella 17.2 prende il nome di **serie elettrochimica**. Quanto più positivo è il valore di E°, tanto maggiore è la tendenza della specie ossidata di una determinata coppia a ridursi. Valori molto negativi di E° indicano invece una forte tendenza della specie ridotta della coppia ad ossidarsi.
Consideriamo, per esempio, le due semireazioni:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad E° = +\,1{,}51\ V$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E° = +\,0{,}77\ V$$

Poiché il potenziale di riduzione della prima semireazione è maggiore di quello della seconda, ciò significa che la coppia MnO^-_4/Mn^{2+} è più ossidante della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} per cui la reazione globale di ossidoriduzione comporterà la riduzione di MnO^-_4 a Mn^{2+} e l'ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+}:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

L'esame della Tabella 17.2 permette di capire per quale motivo i metalli con potenziale di riduzione negativo, come Fe, Zn o Sn, sono ossidati in presenza di ioni H^+ mentre i metalli come Cu, Ag o Au non vengono attaccati. Infatti, se mettessimo a contatto Au e ioni H^+, la reazione:

TABELLA 17.2 **Potenziali standard di riduzione a 25°C**

Semireazione	E°, V
$F_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-$	+2,87
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,51
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$^1/_2\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$	+1,23
$Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	+0,54
$^1/_2\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-$	+0,40
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	−0,13
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	−0,14
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	−0,23
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Co$	−0,28
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	−0,44
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	−0,83
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$	−1,66
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	−2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2,71
$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ba$	−2,91
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ca$	−2,92
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,04

$$Zn/\,Zn^{2+}_{(aq)}\,//\,Cu^{2+}_{(aq)}\,/\,Cu$$

non potrebbe avvenire spontaneamente poiché il potenziale della coppia Au^{3+}/Au è maggiore ($E° = +1{,}40$ V) di quello della coppia

H^+/H_2 . Piuttosto, sarebbe favorita la reazione inversa:

$$Zn/\ Zn^{2+}_{(aq)}\ //\ Cu^{2+}_{(aq)}\ /\ Cu$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.3 Equazione di Nernst

Il potenziale normale rappresenta il potenziale di un semielemer
quale la pressione o la concentrazione delle varie specie sono unita
Da considerazioni di natura termodinamica è possibile ricavare una relazione quantitativa tra il potenziale di un semielemento e le attività delle specie che prendono parte alla reazione di elettrodo:

Walter Nerns
(1864-1941)

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

Questa relazione è nota come **equazione di Nernst** e viene espressa come:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^a}{(a_{rid})^b}$$

dove
E° è il potenziale normale del semielemento
R la costante universale dei gas,
T la temperatura assoluta
F la costante di Faraday che corrisponde alla carica di 1 m
elettroni.[1]
n è il numero di elettroni che vengono scambiati nella semireazion
a_{ox} e a_{rid} rappresentano rispettivamente le attività della specie o
e della specie ridotta mentre gli esponenti a e b sono i coef
stechiometrici di Ox e di Rid.

Alla temperatura di 25°C[2] (T = 298,15 K), ricordando che R = 8,
$K^{-1} \cdot mol^{-1}$ e F = 96.485 C (carica corrispondente ad una m

elettroni), trasformando i logaritmi naturali in logaritmi decimal
2,3 log) si ottiene:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{ox})^a}{(a_{rid})^b} = \frac{8{,}314 \bullet 298{,}15}{n \bullet 96.485} \bullet 2{,}3 \log \frac{(a_{ox})^a}{(a_{rid})^b} = \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{(a_o}{(a_{ri}}$$

da cui:

$$E = E° + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{(a_{ox})^a}{(a_{rid})^b}$$

Se il semielemento è costituito da un metallo immerso in una sol
dei suoi ioni, la semireazione corrispondente sarà:

$$x^2 + 6{,}0x - 4{,}0 = 0$$

e il relativo potenziale sarà dato dalla relazione:

$$E = E° + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}$$

Ricordando che l'attività dei solidi puri in condizioni standard è u
l'espressione del potenziale diventa:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_T - S_0$$

Analogamente, se consideriamo la semireazione:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

il potenziale del semielemento corrispondente sarà:

$$E = E° + \frac{0{,}0591}{6} \log \frac{(a_{Cr_2O_7^{2-}})\ (a_{H^+})^{14}}{(a_{Cr^{3+}})^2\ (a_{H_2O})^7}$$

[1] Per otten
valore di F
moltiplica l
carica di 1
elettrone p
numero di
Avogadro:
1,602177 •

ma, considerando l'attività dei liquidi puri unitaria, ($a_{H_2O} = 1$),[3] potremo scrivere:

$$E = E° + \frac{0,0591}{6} \log \frac{(a_{Cr_2O_7^{2-}})\,(a_{H^+})^{14}}{(a_{Cr^{3+}})^2}$$

È importante sottolineare che, benché il potenziale di un semielemento dipenda dalle attività delle specie presenti, per soluzioni non troppo concentrate i valori delle attività non differiscono molto da quelli delle concentrazioni per cui, nell'equazione di Nernst, si usano abitualmente le concentrazioni al posto delle attività:

$$E = E° + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[ox]^a}{[rid]^b}$$

Quando le concentrazioni di tutti i reagenti sono unitarie il logari
annulla per cui il potenziale del semielemento coincide con il pot
normale E°.
Per calcolare la f.e.m. di una pila quando le due semireazioni elettr
non avvengono in condizioni standard, occorre determinare i pot
dei due semielementi con l'equazione di Nernst e poi fare la diff
tra il potenziale del polo positivo (cioè quello algebricamente più g
e quello del polo negativo.
In definitiva, per determinare il decorso di una generica reazione
del tipo:

$$a\,Rid_1 + b\,Ox_2 \rightleftarrows c\,Ox_1 + d\,Rid_2$$

[19] C • 6,02
• 10^{23} = 96
C

[2] Non è co
calcolare E
temperatur
diverse da
298,15 K
semplicem
sostituend
nell'equazi
di Nernst la
nuova
temperatur
poiché i va
E° sono st
determinat
298,15 K.

non basta confrontare soltanto i valori di E° ma occorre cono
valori dei potenziali calcolati con la legge di Nernst, per potere st
quale coppia agirà da ossidante o da riducente rispetto all'altra
(vedi Esempio 17.3).

ESEMPIO 17.3

Per la seguente pila a 25°C:

$$Sn/\,Sn^{2+} \quad // \quad Pb^{2+} \quad /\,Pb$$
$$1{,}00\ M \qquad 1{,}00 \bullet 10^{-3}\ M$$

determinare le polarità e la f.e.m, sapendo che $E°_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14$ *V e* $E°_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}13$ *V. Scrivere inoltre le reazioni elettrodiche.*

Per determinare le polarità bisogna ricorrere all'equazione di Nernst poiché l'elettrodo di Pb non è nello stato standard (la concentrazione del Pb^{2+} non è 1,00 M).

Per la coppia Pb^{2+}/Pb il potenziale è:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E°_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0{,}0591}{2} \log [Pb^{2+}]$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}13 + \frac{0{,}0591}{2} \log 1{,}00 \bullet 10^{-3} = -0{,}13 + \frac{0{,}05}{2}$$

Per la semicoppia Sn^{2+}/Sn si ha invece:

$$E_{Sn^{2+}/Sn} = E°_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14\ V$$

perché la concentrazione di Sn^{2+} è 1,0 M.

Pertanto lo Sn è il polo positivo ed il Pb il polo negativo della pila. È importante notare che, a causa della bassa concentrazione del Pb^{2+}, la polarità risulta invertita rispetto a quanto ci si poteva aspettare tenendo conto solo dei potenziali normali. Di conseguenza la f.e.m. è:

[3] Nei semieleme che prenderem consideraz l'acqua sar sempre il solvente ne quale sonc disciolte le specie che prendono p alla reazior eletrodica. che queste soluzioni saranno sempre dil l'acqua sar componen maggiorita modo che essere considerat praticamer pura. Di conseguer avendo i lic puri attività unitaria, pe definizione considerer sempre a_H =1.

$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sn$	polo (+), reazione di riduzi
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\ e^-$	polo (–), reazione di ossida
$Sn^{2+} + Pb \rightarrow Sn + Pb^{2+}$	processo globale

Le reazioni elettrodiche saranno le seguenti:

$$v_{EA} = k_1[E][A] - k_{-1}[EA] - k_2[EA] = 0$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.4 Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox

La misura della f.e.m. standard di una pila permette di calcolar valore della costante di equilibrio di una qualsiasi reazione ossidoriduzione. Consideriamo per esempio la reazione tra MnO_4^- e Fe^{2+}:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

La reazione globale può essere suddivisa nelle seguenti semireazio

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad E° = +\,1{,}51\ V$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E° = +\,0{,}77\ V$$

I potenziali dei due semielementi possono essere calcolati tramit legge di Nernst:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

La f.e.m. della pila sarà data dalla differenza $E_{MnO^-\ 4/Mn^{2-}}$ $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$:

$$E = E_+ - E_- =$$
$$= E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]} - E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,0591 \log \frac{[F}{[F}$$

La f.e.m. rappresenta la d.d.p. tra i due semielementi a circuito ape cioè quando la pila non eroga corrente. In condizioni funzionamento la reazione redox procederà da sinistra verso de per cui lo ione MnO_4 si ridurrà a ione Mn^{2+} mentre lo ione Fe^{2+} s ossidato a Fe^{3+}. Come conseguenza, in seguito al passaggio corrente, il potenziale dell'elettrodo positivo andrà diminue mentre quello dell'elettrodo negativo aumenterà.
Dopo un certo tempo di funzionamento, i valori dei due potenz diventeranno uguali e la f.e.m. della pila si annullerà, indicando ch reazione redox ha raggiunto l'equilibrio:

$$E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0591 \log \frac{[F}{[F}$$

Ordinando si ottiene:

$$E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0,0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8\,[Fe^{2+}]^5}$$

ed ancora:

$$\frac{5\left(E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right)}{0,0591} = \log \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8\,[Fe^{2+}]^5}$$

All'equilibrio l'argomento del logaritmo rappresenta la costante equilibrio a 25°C della reazione redox:

$$K = \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8\,[Fe^{2+}]^5}$$

per cui si avrà:

$$\frac{5\left(E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right)}{0{,}0591} = \log\ K$$

Passando ai numeri si ottiene:

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{SO_3} - \left(H^\circ_S + \frac{3}{2}H^\circ_{O_2}\right)$$

e cioè $K = 4 \cdot 10^{62}$.
L'elevato valore di K indica che la reazione è completamente spos verso i prodotti cioè che gli ioni MnO_4^- ossidano completamente ioni Fe^{2+} a Fe^{3+} riducendosi a Mn^{2+}.
In generale, la costante d'equilibrio di una qualunque reazione re può essere calcolata con la seguente relazione:

$$\log K = \frac{n\left(E^\circ_{ox} - E^\circ_{rid}\right)}{0{,}0591}$$

dove E°_{ox} e E°_{rid} sono rispettivamente i potenziali del siste ossidante e del sistema riducente ed n è il numero di elett scambiati complessivamente. Da questa relazione si ricava maggiore è la differenza tra E°_{ox} e E°_{rid} più alto è il valore di K quindi ovvio che valori di K molto grandi indicano che la reazi procede fino a completezza, cioè è completamente spostata ver prodotti. Considerazioni analoghe ma opposte possono essere fatt la differenza tra E°_{ox} e E°_{rid} è piccola. In questo caso si otteng

valori di K molto piccoli che indicano che la reazione è pochiss spostata verso i prodotti, cioè in pratica non avviene. In definitiva conoscenza di E°_{ox} e E°_{rid} permette di valutare se una reazione re procede sino a completezza oppure no.

ESEMPIO 17.4

Determinare a 25°C la costante d'equilibrio della reazione redox:

$$K'_p \cdot p_{NH_4Cl} = p_{NH_3} \cdot p_{HCl} = K_p$$

sapendo che $E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ *ed* $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ *sono rispettivamente 1,44 V e 0,77 V.*
La costante di equilibrio della reazione è:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\,[Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}]\,[Ce^{4+}]}$$

La conoscenza dei potenziali normali di riduzione delle due coppie redox permette calcolare il logaritmo della costante di equilibrio:

$$\log K = \frac{n\left(E^\circ_{ox} - E^\circ_{rid}\right)}{0{,}0591}$$

$$\log K = \frac{\left(E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}\right)}{0{,}0591} = \frac{\left(1{,}44 - 0{,}77\right)}{0{,}0591} = \frac{0{,}67}{0{,}0591} = 11{,}3$$

e quindi:

$$K = 10^{11{,}34} = 2{,}2 \cdot 10^{11}$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.5 Pile di concentrazione

Le pile di concentrazione sono dei sistemi nei quali la f.e.m. n
dovuta all'accoppiamento di due semielementi diversi ma
differenza di concentrazione che esiste tra due soluzioni nelle c
sono immersi elettrodi dello stesso tipo.
Consideriamo la seguente pila costituita da due elettrodi di arg
immersi in soluzioni acquose contenenti ioni argento a concentraz
diverse:

$$E = E° + \frac{0,0591}{n} \log \frac{(a_{ox})^a}{(a_{rid})^b}$$

con $C_2 > C_1$.
I potenziali dei due semielementi sono rispettivamente:

$$E_1 = E°_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \log [Ag^+]_1$$

$$E_2 = E°_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \log [Ag^+]_2$$

per cui, essendo $C_2 > C_1$, sarà $\log [Ag^+]_2 > \log [Ag^+]_1$ ed $E_2 >$ E
semielemento di destra sarà il polo positivo della pila e quindi la f.
della pila sarà:

$$E = E_+ - E_- = E_2 - E_1$$

$$E = E°_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \log [Ag^+]_2 - \left(E°_{Ag^+/Ag} + 0,0591 \log [Ag^+]_1\right)$$

$$E = 0,0591 \log [Ag^+]_2 - 0,0591 \log [Ag^+]_1 = 0,0591 \log \frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1}$$

In generale, la f.e.m. di una pila di concentrazione costituita da elettrodi dello stesso metallo immersi in soluzioni di concentraz differente è data dalla relazione:

$$E = \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{C_2}{C_1}$$

ESEMPIO 17.5

Indicare le reazioni agli elettrodi e calcolare la f.e.m. della seguente pila concentrazione:

$$aA + bB + \ldots\ldots \longrightarrow cC + dD + \ldots.$$

$$\Delta H = \sum i\, H_{(prodotti)} - \sum i\, H_{(reagenti)}$$

Entrambi i semielementi sono caratterizzati dalla semireazione:

$$2\, H^+_{(aq)} + 2\, e^- \rightleftarrows H_{2(g)}$$

Il semielemento contenente la soluzione più concentrata è il polo positivo dove avve la reazione di riduzione:

$$x^2 + 0{,}162\, x - 1{,}8 \bullet 10^{-3} = 0$$

mentre nel semielemento contenente la soluzione meno concentrata avverrà la reazio di ossidazione:

$$10^{-3}\, m^3 = 1\, dm^3 = 1\, l = 1000\, ml$$

La f.e.m. sarà:

$$E = \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{C_2}{C_1} = \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{1{,}00}{1{,}00 \bullet 10^{-2}}$$

da cui:

$$E = \frac{0{,}0591}{2} \log 10^2 = \frac{0{,}0591}{2} \cdot 2 = 0{,}0591 \text{ V}$$

Durante il funzionamento della pila la soluzione di sinistra si concentrerà, mentre que di destra si diluirà. Quando le concentrazioni delle due soluzioni diventeranno uguali, pila cesserà di erogare corrente, perché $\Delta E = 0$. In questo caso si dice che la pila s scaricata.

Si possono realizzare delle pile di concentrazione portando a con della stessa soluzione due elettrodi uguali sui quali gorgoglia lo st gas a pressioni parziali diverse:

$$\underset{p_1}{H_{2(g)},} \; Pt/\, H^+ \;\; // \, H^+ \,/\, Pt, \; \underset{p_2}{H_{2(g)}}$$

con $p_1 > p_2$. Le semireazioni che avvengono sono rispettivamente:

$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ all'elettrodo dove la pressione parziale di H minore

$H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$ all'elettrodo dove la pressione parziale di H maggiore

Infatti, i potenziali dei due semielementi sono rispettivamente:

$$E_1 = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_1}$$

$$E_1 = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_1}$$

per cui, essendo $p_1 > p_2$, sarà $\log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_2} > \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_1}$ ed $E_2 > E_1$.

Il semielemento di destra sarà il polo positivo della pila e quin f.e.m. della pila sarà:

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_2} - \left(E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]_1}\right.$$

$$E = \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[p_{H_2}]_1}{[p_{H_2}]_2}$$

In definitiva, la f.e.m. di una pila di concentrazione di questo dipenderà semplicemente dalla differente pressione che il gas ha due semielementi.

Come mostrato negli Esempi 17.6 e 17.7 le pile di concentraz possono essere utilizzate per la determinazione di parecchie grand quali prodotti di solubilità, costanti di dissociazione, ecc.

ESEMPIO 17.6

La f.e.m. della seguente pila di concentrazione:

$$Cu/\ Cu(IO_3)_2\ (\text{soluzione satura})\ //\ Cu^{2+}\ (1{,}0 \cdot 10^{-1}\ M)\ /\ Cu$$

è 0,044 V a 25°C. Determinare il prodotto di solubilità di $Cu(IO_3)_2$.

La concentrazione di ioni Cu^{2+} è maggiore nel semielemento di destra perché in que di sinistra gli ioni Cu^{2+} derivano dall'equilibrio di solubilità del sale poco solub $Cu(IO_3)_2$.

L'elettrodo di destra, quindi, rappresenta il polo positivo ed il suo potenziale, E_+, p essere ricavato dalla seguente espressione:

$$\text{carica formale (O)} = 6 - (2 + \frac{1}{2} \cdot 6) = 6 - 5 = +1$$ Struttura

Se indichiamo con C_X la concentrazione di ioni Cu^{2+} presente nel semielemento sinistra, il potenziale del polo negativo risulta:

$$E_- = E°_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,0591}{2} \log C_x$$

La f.e.m. della pila è quindi:

$$E = E_+ - E_- = \frac{0,0591}{2} \log \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{C_x} = 0,044 \text{ V}$$

da cui si ricava C_X:

$$C_x = [Cu^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

L'espressione del prodotto di solubilità è:

$$K_{ps} = [Cu^{2+}]\,[IO_3^-]^2$$

ed essendo:

$$[IO_3^-] = 2\,[Cu^{2+}]$$

si ha:

$$pH = -\log C_a = -\log 2,0 \cdot 10^{-2} = 1,7$$

e quindi:

$$[OH^-]^2 + K_b\,[OH^-] - K_b C_b = 0$$

ESEMPIO 17.7

La f.e.m. della seguente pila di concentrazione:

$$\underset{p_{H_2} = 1,0\ atm}{H_{2(g)},} \quad Pt/ \quad \underset{1,0 \cdot 10^{-1} M}{NaCl} \quad // \quad \underset{5,0 \cdot 10^{-1} M}{BOH} \quad / \ Pt, \quad \underset{p_{H_2} = 1,0\ atm}{H_{2(g)}}$$

è 0,18 V a 25°C. Calcolare la costante di dissociazione, K_b, della base debole BOH.

In questa pila di concentrazione i due semielementi differiscono per la concentrazio della forma ossidata $[H^+]$ nelle due soluzioni. La concentrazione di H^+ nella soluzione NaCl è $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ M (la presenza di NaCl non influenza il pH dell'acqua) ed è maggio di quella della soluzione in cui è presente la base BOH. Il semielemento di sinist rappresenta quindi il polo positivo, il cui potenziale è:

$$E_+ = \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]_1^2}{[p_{H_2}]}$$

mentre il potenziale del semielemento di destra è

$$E_- = \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]_2^2}{[p_{H_2}]}$$

La f.e.m. della pila è quindi:

$$2\ Cl_2 + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ Cl^- + 2\ ClO^- + 2\ H_2O$$

$$2\ Cl_2 + 4\ NaOH \longrightarrow 2\ NaCl + 2\ NaClO + 2\ H_2O$$

Se indichiamo con C_X la concentrazione idrogenionica della soluzione contenente la ba BOH, otteniamo:

$$E = 0{,}0591 \log \frac{[H^+]_1}{C_x}$$

Poiché E = 0,18 V, si ha:

$$0{,}18 = 0{,}0591 \log \frac{1{,}0 \cdot 10^{-7}}{C_x}$$

da cui $C_X = 9 \cdot 10^{-11}$ M.

La concentrazione degli ioni OH^- nella soluzione della base debole BOH è:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{9 \cdot 10^{-11}} = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\ M$$

Note la concentrazione iniziale della base BOH e la concentrazione degli ioni OH^-, può determinare la K_b della base:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[BOH]} = \frac{(1{,}1 \cdot 10^{-4})^2}{5 \cdot 10^{-1}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.6 Dipendenza del potenziale di un semielemento dal pH

Il valore del potenziale di alcuni semielementi dipende dalla concentrazione degli ioni H^+ e quindi dal pH della soluzione.
Se, per esempio, consideriamo il sistema H^+/H_2:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{\cdot\cdot}H$$

il potenziale del semielemento è:

$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]} = 0 + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[p_{H_2}]}$$

Se la pressione parziale di H_2 è costante e pari ad 1 atmosfera, il valore del potenziale diventa:

$$E = 0{,}0591 \log [H^+] = -\ 0{,}0591\ pH$$

Esiste quindi una dipendenza lineare tra il potenziale di un elettrodo ad idrogeno e il pH.
Altro esempio di potenziale dipendente dal pH è quello del semielemento costituito dalla coppia:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

L'espressione del potenziale di questo semielemento è:

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0{,}0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]\ [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

che possiamo scrivere come:

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0{,}0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} + \frac{0{,}0591}{6} \log [H^+]^{14}$$

$$E = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0{,}0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} - \frac{14\ (0{,}0591)}{6} pH$$

Se le concentrazioni degli ioni $Cr_2O_7^{\ 2-}$ e Cr^{3+} sono costanti, anche il potenziale di questo semielemento dipende linearmente dal pH.

17.7 Determinazione potenziometrica del pH

Il pH di una soluzione può essere determinato con il **metodo potenziometrico** che si basa sulla misura della f.e.m. di una pila ottenuta accoppiando un elettrodo di riferimento con un elettrodo ad idrogeno immerso in una soluzione a pH incognito.

Se l'elettrodo di riferimento è l'elettrodo normale ad idrogeno, occorre determinare la f.e.m. della seguente pila di concentrazione:

$$\underset{p_{H_2} = 1{,}00\ \text{atm}}{H_{2(g)},} \quad Pt/ \quad \underset{C_x}{H^+} \quad // \quad \underset{1{,}00\ M}{H^+} \quad / \quad Pt, \quad \underset{p_{H_2} = 1{,}00\ \text{atm}}{H_{2(g)}}$$

$$E = 0{,}0591 \log \frac{1}{C_x} = 0{,}0591 \log \frac{1}{[H^+]} = 0{,}0591\ pH$$

da cui:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Se invece si impiega un elettrodo di riferimento a potenziale E_r noto, la misura del pH si effettua costruendo la seguente pila:

$$\underset{p_{H_2} = 1{,}00\ \text{atm}}{H_{2(g)},} \quad Pt \quad / \quad \underset{C_x}{H^+} \quad / \quad \text{elettrodo di riferimento}$$

la cui f.e.m. è data da:

$$E = E_r - 0{,}0591 \log [H^+] = E_r + 0{,}0591\ pH$$

da cui si ottiene il valore del pH della soluzione:

$$pH = \frac{E - E_r}{0{,}0591}$$

A causa delle difficoltà di impiego pratico dell'elettrodo ad idrogeno come elettrodo sensibile alla concentrazione degli ioni H^+, l'elettrodo di misura più comunemente usato è l'**elettrodo a vetro**. Uno dei principali vantaggi di questo tipo di elettrodo è il fatto che si avvelena difficilmente contrariamente al platino platinato che perde le sue proprietà catalitiche a causa di forti adsorbimenti di specie sulla sua superficie. Inoltre, soluzioni intensamente colorate non interferiscono con l'elettrodo a vetro che può anche essere miniaturizzato ed utilizzato per varie applicazioni biologiche.

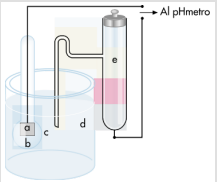


FIGURA 17.7 Elettrodo a vetro: a) semielemento di riferimento; b) soluzione a concentrazione idrogenionica costante; c) membrana di vetro; d) soluzione di cui si vuole misurare il pH; e) semielemento di riferimento.

Pur non entrando in dettaglio sul meccanismo di funzionamento poiché la sua interpretazione teorica è complessa, si può semplicemente dire che un elettrodo di vetro è costituito da un bulbo sottilissimo di un tipo particolare di membrana di vetro capace di scambiare gli ioni Na^+ dei silicati di sodio del vetro stesso con gli ioni H^+ della soluzione di cui si vuole determinare il pH. L'entità dello scambio dipende dalla concentrazione idrogenionica della soluzione.

All'interno del bulbo è contenuto un elettrodo di riferimento e una soluzione a concentrazione idrogenionica costante. L'elettrodo a vetro (vedi Figura 17.7) assume un potenziale che dipende linearmente dal pH della soluzione in cui viene immerso

e la misura del pH viene eseguita misurando la f.e.m. di una pila realizzata immergendo nella soluzione a pH incognito l'elettrodo a vetro e un opportuno elettrodo di riferimento.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.8 Relazione tra energia libera di reazione e f.e.m. di una pila

In una pila avvengono dei processi spontanei che sono valutabili quantitativamente tramite la misura della f.e.m. Poiché la spontaneità di una reazione è correlata alla variazione di energia libera, deve esistere una correlazione tra il valore di ΔG e la f.e.m. della pila. Dalla definizione di energia libera:

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

differenziando si ottiene:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per un processo a temperatura e pressione costante (come generalmente avviene nelle pile):

$$dG = dE + PdV - TdS$$

Dal primo principio della termodinamica si ha:

$$dE = \delta Q - \delta W$$

da cui:

$$dG = \delta Q - \delta W + PdV - TdS$$

Se supponiamo che avvenga un processo reversibile:

$$H - C - N$$

e quindi:

$$dG = -\delta W + PdV$$

e

$$\Delta G = -W + P\Delta V$$

Per una reazione chimica generica il lavoro compiuto dal sistema èuguale a $P\Delta V$ dove P è la pressione e ΔV la variazione di volume. Se il sistema considerato è una pila, il lavoro W è la somma di due contributi: il lavoro elettrico, W_{elettr}, ed il lavoro dovuto ad eventuali variazioni di volume, $W_{PV} = P\Delta V$.

Possiamo quindi scrivere:

$$NH_{3(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow N_2F_{4(g)} + HF_{(g)}$$

da cui:

$$\Delta G = -(W_{elettr} + P\Delta V) + P\Delta V$$

cioè:

$$\Delta G = -W_{elettr}$$

Ciò significa che la variazione di energia libera associata alla reazione redox che avviene in una pila corrisponde al lavoro elettrico. Tale lavoro rappresenta il massimo lavoro utile ottenibile dalla pila quando lavora reversibilmente a temperatura costante.

Il lavoro elettrico è uguale al prodotto di una quantità di carica per la d.d.p. che causa il trasferimento di carica. Per una reazione elettrochimica la carica è pari al prodotto del numero di moli di elettroni trasferiti, n, per la costante di Faraday, F, (cioè la carica associata ad una mole di elettroni) mentre la d.d.p. è la f.e.m. della pila:

$$\Delta G = -nFE$$

Se la reazione redox avviene in condizioni standard, si ha:

$$\Delta G° = -nFE°$$

La relazione tra ΔG ed E può essere utilizzata per prevedere se una qualunque reazione redox scritta in un certo senso è spontanea oppure no. Infatti, per determinare il segno della variazione di energia libera della reazione, basta calcolare il valore E dell'ipotetica pila ottenuta sottraendo il potenziale della coppia redox la cui specie ridotta si ossiderebbe (polo negativo) da quello della coppia redox la cui specie ossidata si ridurrebbe (polo positivo). Se il valore di E risulta negativo, la variazione di energia libera, ΔG, è positiva e quindi la reazione non può avvenire spontaneamente nel senso indicato. Se invece il valore di E risulta positivo, ΔG è negativa e quindi la reazione è spontanea e utilizzabile per produrre lavoro elettrico.

17.8.1 Spontaneità delle reazioni redox

Si può dimostrare facilmente che una reazione redox è favorita termodinamicamente se **il potenziale della coppia ossidante è maggiore del potenziale della coppia riducente**. Consideriamo la generica reazione redox bilanciata:

$$N \text{ (come sale)} = 0{,}54 \text{ eq} \cdot l^{-1}$$

nella quale sono presenti le seguenti coppie:

$$A + n\,e^- \rightarrow A^{n-}$$
$$B^{m+} + m\,e^- \rightarrow B$$

Nella reazione globale la specie A si riduce e quindi funge da ossidante mentre la specie B si ossida agendo da riducente. Se indichiamo con E_{ox} ed E_{red} i potenziali dei rispettivi semielementi, le variazioni di energia corrispondenti sono:

$$\text{Semielemento ossidante} \quad \Delta G_{ox} = -nFE_{ox}$$
$$\text{Semielemento riducente} \quad \Delta G_{red} = -mFE_{red}$$

La variazione energetica della reazione globale sarà uguale alla somma algebrica delle variazioni energetiche delle reazioni parziali, moltiplicate per i corrispondenti coefficienti stechiometrici. Pertanto:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

Sostituendo si avrà:

[4] Il segno negativo del secondo termine è dovuto al fatto che, nella reazione globale, la semireazione in cui è coinvolto il riducente avviene in senso opposto.

$$\Delta G = m(-nFE_{ox}) - n(-mFE_{red}) = -nmFE_{ox} + nmFE_{red} = -nmF(E_{ox} - E_{red})$$

Affinchè il processo globale risulti favorito termodinamicamente, questa espressione deve avere un valore negativo, per cui il valore dentro le parentesi deve essere positivo, cioè:

$$\Delta S_{\text{totale rev}} = 0$$

Ovvero:

$$E_{ox} > E_{red}$$

17.8.2 Calcolo di potenziali di elettrodo non tabellati

Le tavole che riportano i potenziali standard di riduzione, come quella riportata in una delle Appendici di questo libro, raccolgono i potenziali di molti semielementi. Quando uno stesso elemento chimico presenta vari stati di ossidazione, esso può dare luogo a semielementi diversi. Così, per esempio, il manganese può partecipare alle seguenti semireazioni:

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	$E° = +1{,}51$ V
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	$E° = +1{,}40$ V
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	$E° = +0{,}56$ V
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	$E° = -1{,}18$
$MnO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow MnO_2 + 2\,H_2O$	$E° = +2{,}26$ V
$MnO_2 + 4\,H^+ + e^- \rightarrow Mn^{3+} + 2\,H_2O$	$E° = +0{,}95$ V

(I potenziali riportati corrispondono ad un pH = 0.)
Se volessimo calcolare, ad esempio, il potenziale della coppia Mn^{3+}/Mn, potremmo partire dalle seguenti semireazioni:

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	$E° = +1{,}40$
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	$E° = -1{,}18$ V

La loro somma algebrica corrisponde alla semireazione:

$$XA \longrightarrow X^+ + A^-$$

di cui si vuole calcolare il potenziale. Il potenziale di elettrodo è una grandezza intensiva ma per calcolarlo è necessario utilizzare

la grandezza estensiva $\Delta G°$. Poiché $\Delta G° = -nFE°$, le variazioni di energia libera che accompagnano le due semireazioni saranno:

$$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+} \qquad \Delta G° = -1 \bullet F \bullet (1{,}40) = -1{,}40 \bullet F \text{ eV}$$
$$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn \qquad \Delta G° = -2 \bullet F \bullet (-1{,}18) = +2{,}36 \bullet F \text{ eV}$$

Quindi per la reazione:

$$XA \longrightarrow X^+ + A^-$$

si avrà:

$$\Delta G° = -1{,}40 \bullet F + 2{,}36 \bullet F = 0{,}96 \bullet F \text{ eV}$$

e pertanto:

$$\Delta t = Km \qquad (12.9)$$

17.8.3 Reazioni di dismutazione e di condensazione

Un caso particolare di reazioni redox è costituito dalle **reazioni di dismutazione** nelle quali la stessa specie si comporta da ossidante e da riducente. Le reazioni inverse in cui l'ossidante ed il riducente si convertono nella stessa specie chimica, sono dette **reazioni di condensazione**. Per esempio, la reazione:

$$HBr + H_2O \longrightarrow Br^- + H_3O^+$$

è una reazione di dismutazione, mentre la reazione:

$$Mn + 2\,Mn^{3+} \rightarrow 3\,Mn^{2+}$$

è una reazione di condensazione.

Conoscendo i potenziali dei semielementi nei quali sono presenti specie diverse di uno stesso elemento chimico, è facile prevedere da un punto di vista termodinamico se avverranno reazioni di dismutazione o di condensazione.
Si consideri il caso del manganese e fra tutte le semireazioni riportate nel paragrafo precedente si scelgano:

$$(1) \qquad Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+} \qquad E° = +1{,}40\ V$$
$$(2) \qquad Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn \qquad E° = -1{,}18\ V$$

Esse possono essere scritte in modo più semplice nella forma seguente:

$$E_{-} = E°_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}0591}{2}\ \log C_x$$

in cui il numero sulla freccia corrisponde al potenziale della coppia formata dalle due specie chimiche unite dalla freccia stessa. Questo modo di rappresentare i potenziali delle semireazioni prende il nome di **diagramma dello stato di ossidazione** o **diagramma di Latimer** (naturalmente si potrebbero inserire in questo diagramma le altre specie del Mn prima riportate). La reazione di condensazione di Mn^{3+} e Mn a Mn^{2+}:

$$(3) \qquad Mn + 2\ Mn^{3+} \rightarrow 3\ Mn^{2+}$$

sarà termodinamicamente favorita se il $\Delta G°$ è minore di zero. Il valore di $\Delta G°$ può essere calcolato combinando opportunamente le due semireazioni di sopra. Calcoliamo i valori di $\Delta G°$ di queste ultime:

massa elettroni:	*5 • 0,000549 uma*	*= 0,002745 uma*
massa protoni:	*5 • 1,007280 uma*	*= 5,036400 uma*
massa neutroni:	*5 • 1,008670 uma*	*= 5,043350 uma*
peso atomico "teorico" del $^{10}_{5}B$		*= 10,082495 uma*

La reazione di condensazione (3) di cui bisogna determinare il valore di $\Delta G°$ si ottiene dalla somma tra la reazione (1) moltiplicata per 2 e la reazione (2) scritta in senso opposto:

Reazione (3)

$$Mn + 2\ Mn^{3+} \rightarrow 3\ Mn^{2+} \qquad \Delta G_3° = ?$$

La variazione di energia libera associata a questa reazione globale è pari alla somma algebrica delle variazioni di energia libera delle due semireazioni:

$$\Delta G_3° = 2 \cdot \Delta G_1° + (-\Delta G_2°) = 2 \cdot (-1{,}40F) + (-2{,}36F) = -5{,}16F < 0$$

Quindi il processo sarà termodinamicamente favorito. Naturalmente la reazione opposta di dismutazione:

$$Mn + 2\ Mn^{3+} \rightarrow 3\ Mn^{2+}$$

sarà termodinamicamente sfavorita ($\Delta G° > 0$).
Osservando il diagramma di Latimer che include queste tre specie (Mn^{3+}, Mn^{2+} e Mn) si può generalizzare il risultato ottenuto dicendo che **la reazione di dismutazione** di una specie sarà favorita termodinamicamente se il **potenziale alla sua sinistra è inferiore al potenziale alla sua destra**. Invece, due specie di uno stesso elemento condensando formeranno una specie con stato di **ossidazione intermedio se il potenziale di sinistra è maggiore del potenziale di destra**.

ESEMPIO 17.8

Indicare se la seguente reazione redox:

$$x^2 + 2{,}30 \cdot 10^{-2}x - 3{,}45 \cdot 10^{-4} = 0$$

è utilizzabile per produrre lavoro elettrico, quando entrambe le soluzioni hanno una concentrazione 1,00 M. In caso affermativo calcolare il lavoro elettrico a 25°C.

I valori dei potenziali normali dei due semielementi sono rispettivamente:

$$CH_4 + 2\,O_2 + 8\,N_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 8\,N_2$$

La f.e.m. di una pila ipotetica costruita sfruttando la reazione redox di sopra in condizioni standard sarebbe:

$$E° = E°_{+} - E°_{-} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Al^{3+}/Al} = 0{,}34 - (-1{,}67) = 2{,}0\ V.$$

Dato che E° ha un valore positivo, ΔG° risulterà negativo (ΔG° = −nFE°) per cui è possibile ottenere lavoro elettrico dal sistema. Tenendo conto del numero di elettroni scambiati, n = 6, si ha:

$$W_{elettr} = -\Delta G° = nFE° = 6 \cdot 96.485 \cdot 2{,}0 = 1{,}1 \cdot 10^6\ J$$

ESEMPIO 17.9

Calcolare la variazione di energia libera associata alla reazione redox:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

che avviene nella pila Daniell in condizioni standard.

Sapendo che $E°_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0,34 V e che $E°_{Zn^{2+}/Zn}$ = − 0,76 V, possiamo calcolare la f.e.m. della pila:

$$E° = E°_{+} - E°_{-} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1\ V$$

Per trovare $\Delta G°$ usiamo la formula $\Delta G° = -nFE°$, tenendo conto che il numero di elettroni scambiati nella reazione è 2:

$$\Delta G° = -2 \cdot 96.485 \cdot 1{,}1 = -2{,}1 \cdot 10^5 \, J$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.9 L'elettrolisi

17.9.1 Celle di elettrolisi

Nei paragrafi precedenti abbiamo mostrato come le reazioni redox spontanee possano essere utilizzate per trasformare energia chimica in energia elettrica. In questo e nei paragrafi successivi spiegheremo come si può fare avvenire una reazione redox non spontanea, trasformando energia elettrica in energia chimica. Questo processo è chiamato **elettrolisi** ed è realizzato nelle cosiddette **celle di elettrolisi**.

FIGURA 1
Rappresen
di una sem
cella di ele
corrente er
cella attrav
l'anodo, ch
collegato c
positivo de
generatore
esce attrav
catodo, ch
collegato c
negativo.

Come mostrato nella Figura 17.8, una cella di elettrolisi è costituita da un recipiente contenente una soluzione elettrolitica nella quale sono immersi due elettrodi metallici. Se si collegano i due elettrodi ad un generatore di corrente continua (alimentatore), applicando un'opportuna differenza di potenziale si ha passaggio di corrente attraverso la soluzione. La corrente è dovuta ad un flusso di elettroni nel circuito esterno e di ioni positivi e negativi all'interno della soluzione elettrolitica.

L'elettrodo collegato con il polo positivo del generatore è chiamato mentre quello connesso con il polo negativo è detto **catodo**. A c campo elettrico che si stabilisce tra i due elettrodi, si ha migrazio ioni positivi (cationi) verso il catodo e degli ioni negativi (anior l'anodo. Come conseguenza del passaggio di corrente, ai due avvengono dei processi di ossidoriduzione. In particolare al catodo

una reazione di riduzione mentre all'anodo avviene una rea
ossidazione.
Consideriamo una cella di elettrolisi costituita da due elettrodi d
immersi in una soluzione 1 M di acido cloridrico alla temperatura
Se applichiamo una d.d.p. di valore via via crescente si può osserva
corrente circolante nel circuito è praticamente trascurabile fino a
non si raggiunge un determinato valore di d.d.p., detto **poten**
decomposizione, superato il quale si riscontra una propor
diretta tra intensità di corrente e d.d.p. applicata (vedi Figura 17.9).

Applicando una d.d.p. di poco superiore a 0 V, ioni H^+ e Cl^- vengono rispettivamente ridotti al catodo e ossidati all'anodo con formazione di H_2 e Cl_2 gassosi che rimangono adsorbiti sulla superficie dei corrispondenti elettrodi. I due elettrodi di platino, inizialmente inerti, vengono così trasformati in un elettrodo ad idrogeno ed in un elettrodo a cloro e costituiscono una pila la cui f.e.m. è in opposizione alla d.d.p. imposta dall'esterno agli elettrodi (questo fenomeno è chiamato **polarizzazione chimica** degli elettrodi). Lo schema della p
seguente:

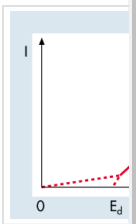


FIGURA 1
Dipendenz
dell'intens
corrente da
applicata.

$$(-)\ H_{2(g)}, Pt/\ \underset{1\ M}{H^+_{(aq)}},\ \underset{1\ M}{Cl^-_{(aq)}}/Pt, Cl_{2(g)}\ (+)$$

La f.e.m. di questa pila (detta **forza controelettromotrice**, **f**
dipende dalle attività del cloro e dell'idrogeno adsorbiti. Aumen
d.d.p. applicata, cresce il numero di ioni H^+ e Cl^- che si scaric
elettrodi e di conseguenza aumenta il valore della
controelettromotrice. Il valore massimo di f.c.e.m. viene raggiunto
le pressioni di H_2 e Cl_2 diventano uguali alla pressione esterna

comincia lo sviluppo di bolle di gas che si liberano dalla superfi
soluzione. In particolare, se la pressione esterna è uguale ad 1 atm:

$$p_{H_2} = p_{Cl_2} = 1 \text{ atm}$$

e il valore della f.c.e.m. risulta uguale alla differenza tra i p
normali dei due semielementi:

$$\text{f.c.e.m.} = E°_{Cl_2/Cl^-} - E°_{H^+/H_2} = 1{,}36 - 0 = 1{,}36 \text{ V}$$

Per valori di d.d.p. applicata maggiori di 1,36 V si osserva un c
sviluppo di idrogeno e cloro gassosi e un contemporaneo aumer
corrente circolante.
Il potenziale di decomposizione di un elettrolita, $\mathbf{E_d}$, rappresenta
minimo di d.d.p. necessario perché si verifichi l'elettrolisi. E_d cor
alla f.c.e.m. della cella galvanica che si genera in seguito alla polari
degli elettrodi e può essere calcolato tramite la relazione:

$$Q_{rev} > Q_{irrev}$$

dove E_a e E_c sono rispettivamente i potenziali anodici e
determinati tramite l'equazione di Nernst.

17.9.2 Sovratensione

L'esperienza mostra che la d.d.p da applicare agli elettrodi
qualunque cella di elettrolisi per fare avvenire l'elettrolisi è a
superiore al potenziale di decomposizione. La differenza tra il po
effettivamente applicato ed E_d è chiamata **sovratension**
particolarmente rilevante nei processi elettrodici che implicano svi
gas agli elettrodi.

Il valore di E_d si riferisce a condizioni di equilibrio ed è valido processo elettrochimico reversibile. Invece, per effettuare l'elettr velocità apprezzabile occorre fornire un eccesso di energia ch attivare il trasferimento di elettroni tra gli elettrodi e le sp prendono parte alle reazioni elettrodiche.

TABELLA 17.3 Sovratensione di idrogeno su alcuni metalli (densità di corrente 10^{-5} A • m^{-2})

Metallo	Sovratensione (V)
Platino platinato	0,06
Platino liscio	0,39
Oro	0,78
Ferro	0,82
Nichel	0,89
Argento	0,90
Zinco	1,06
Mercurio	1,18

Per far ciò occorre aumentare il potenziale degli elettrodi **sovratensione di attivazione** che superi le resistenze di reazion per esempio al fatto che gli ioni che si scaricano debbono vi interazioni con le molecole di solvente che li circondano oppur formino molecole di gas che debbono essere successivamente d dalla superficie dell'elettrodo.

La sovratensione dipende da molti fattori quali il tipo di elett composizione della soluzione elettrolitica e la densità di corrente (i della corrente circolante divisa per la superficie dell'elettro sovratensione relativa allo sviluppo di idrogeno è piccola a tutte le di corrente su elettrodi di platino platinato ma è abbastanza alta metalli (vedi Tabella 17.3). Invece la sovratensione per lo svil

ossigeno è sempre elevata su qualunque metallo anche per de
corrente molto basse.
Durante l'elettrolisi si ha una graduale diminuzione della concen
delle specie che reagiscono agli elettrodi e ciò comporta un aume
forza controelettromotrice causato dalla crescita del potenziale a
dalla diminuzione del potenziale catodico. Questo aumento è t
grande quanto più lenta è la migrazione delle specie co
dall'interno della soluzione verso le zone elettrodiche. Per com
l'accresciuta f.c.e.m. occorre un incremento della d.d.p. applicata c
indicato come **sovratensione di concentrazione**.
Esiste inoltre un ulteriore contributo di sovratensione che deri
caduta ohmica della cella elettrolitica e il cui valore è dato dal pro
(dove I è l'intensità della corrente circolante ed R è la resister
soluzione elettrolitica).
In definitiva la **sovratensione di elettrolisi** è pari alla som
sovratensione di attivazione, della sovratensione di concentrazion
sovratensione dovuta alla caduta ohmica.

17.9.3 Ordine di scarica

Poiché in una soluzione elettrolitica esistono in genere più spec
che possono ossidarsi o ridursi agli elettrodi, è necessario poter
quali specie reagiscono quando si applica una determinata d.d.p.
Come per tutti i processi chimico–fisici, anche nell'elettrolisi sono
i processi che comportano il minor consumo di energia. Ciò sign
avverranno preferenzialmente quei processi che richiedono la
d.d.p., cioè quelli ai quali corrisponde il minimo valore della ten
decomposizione. Come conseguenza, tra le varie specie ossid
ossiderà la specie ridotta della coppia redox **il cui potenz
riduzione è più basso,** mentre tra le specie riducibili **si rid**

specie ossidata della coppia redox **il cui potenziale di riduzior alto**.

Consideriamo il caso dell'elettrolisi di una soluzione acquosa 1 M

Al catodo le possibili reazioni di riduzione sono le seguenti:

$$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)} \qquad E°_{Na^+/Na} = -2{,}71\ V$$

$$2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad E°_{H_2O/H_2} = -0{,}83\ V$$

I potenziali dei due processi sono:

$$E_{Na^+/Na} = E°_{Na^+/Na} + 0{,}0591 \log [Na^+] = -2{,}71 + 0{,}0591 \log 1 = -$$

$$E_{H_2O/H_2} = E°_{H_2O/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{1}{p_{H_2}[OH^-]^2} =$$

$$= -0{,}83 + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2} = -\ 0{,}41\ V$$

avendo assunto $[OH^-] = 10^{-7}$ M e $p_{H_2} = 1$ atm.

Poiché il potenziale di riduzione degli ioni Na^+ è molto più neg quello relativo alla riduzione delle molecole d'acqua, il processo sarà quello di sviluppo di H_2 gassoso.

All'anodo invece le possibili reazioni di ossidazione sono:

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad E°_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36\ V$$

$$2\ H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4\ e^- \qquad E°_{O_2/H_2O} = 1{,}23\ V$$

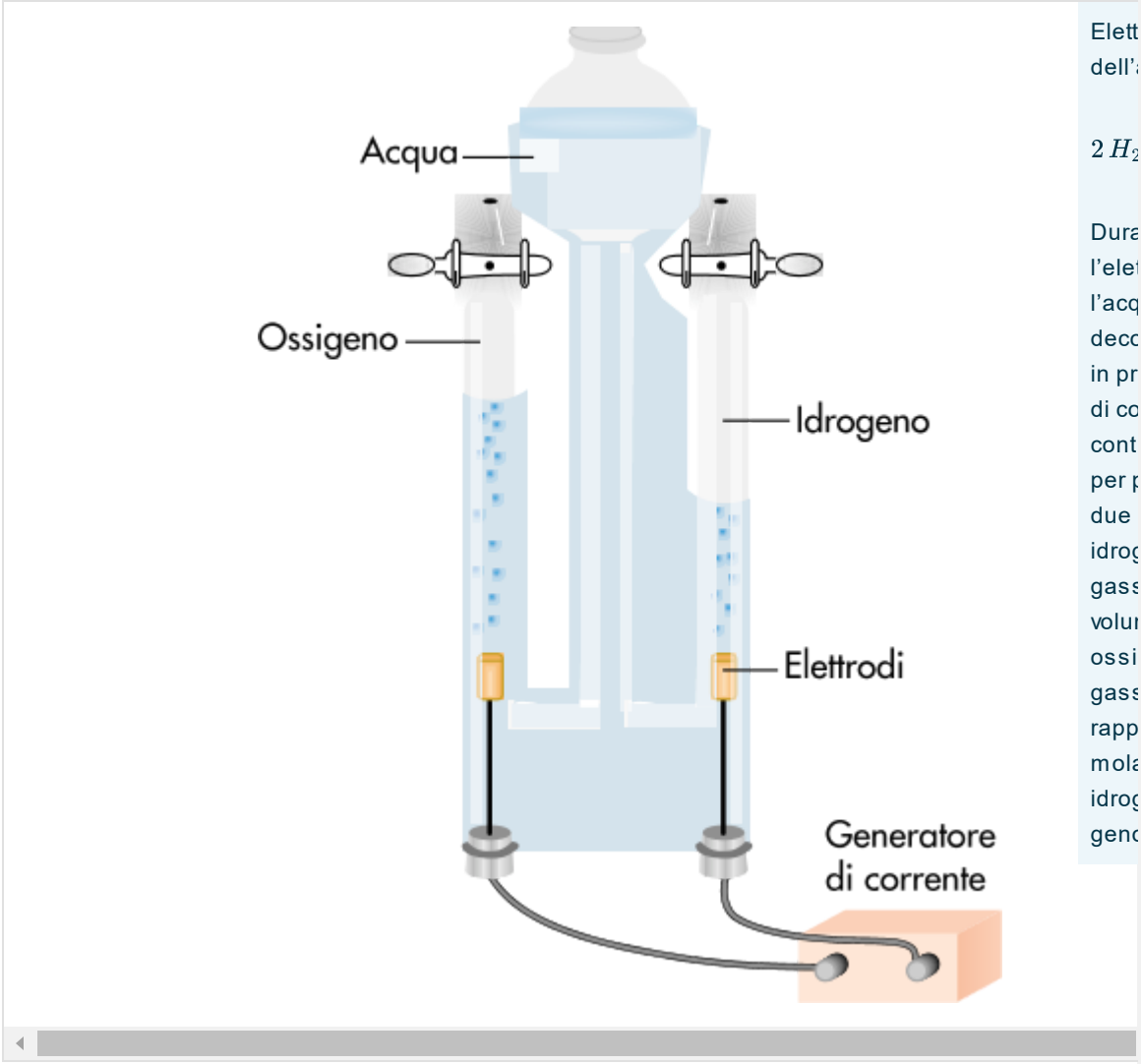
Se assumiamo $p_{Cl_2} = 1$ atm e $p_{O_2} = 1$ atm, i potenziali di riduzic due coppie redox sono:

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{p_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} = 1{,}36 + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{1}{1} = 1,$$

$$E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}0591}{4} \log p_{O_2} [H^+]^4 = 1{,}23 + \frac{0{,}0591}{4} \log (10^{-7})^4 =$$

Dal confronto dei valori dei potenziali termodinamici ci si aspetter
si formi O_2 ma poiché la sovratensione relativa alla formazione
piuttosto elevata su qualunque elettrodo si verifica una inversi
processo anodico favorito è in realtà lo sviluppo di Cl_2 gassoso.
Tramite elettrolisi è possibile decomporre l'acqua in idrogeno e
secondo la reazione:

$$43{,}0 \text{ g} : 57{,}0 \text{ g} = 1{,}0 \text{ g} : x$$
$$33{,}5 \text{ g} : 66{,}5 \text{ g} = 1{,}0 \text{ g} : y$$



Elett
dell'
$2\,H_2$
Dura
l'elet
l'acq
decc
in pr
di co
cont
per p
due
idrog
gass
volur
ossi
gass
rapp
mola
idrog
genc

Le semireazioni elettrodiche sono:

$$2\,H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- \qquad \text{polo (+), anodo}$$

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} \qquad \text{polo (–), catodo}$$

A causa della scarsa conducibilità dell'H_2O pura, per fare l'elettrolisi, occorre aggiungere degli opportuni elettroliti i cui cationi non debbono ovviamente scaricarsi agli elettrodi.
Se supponiamo di effettuare l'elettrolisi a 25°C e alla pressione di
potenziali degli elettrodi, calcolati con l'equazione di Nerns

rispettivamente:

$$E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}0591}{4} \log p_{O_2} [H^+]^4 = 1{,}23 + 0{,}0591 \log [$$

$$E_{H_2O/H_2} = E^\circ_{H_2O/H_2} + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{1}{p_{H_2}[OH^-]^2} = -0{,}83 - 0{,}0591 \log [$$

Il potenziale di decomposizione dell'acqua è quindi:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b} = 5{,}5 \cdot$$

Poiché $[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$

$$E = 2{,}06 + 0{,}0591 \log 10^{-14} = 2{,}06 - 0{,}0591 \cdot 14 = 1{,}23 \text{ V}$$

In realtà, perché avvenga la decomposizione dell'acqua, occorre u di almeno 1,7 V a causa delle sovratensioni di H_2 ed O_2.

ESEMPIO 17.10

Indicare le semireazioni elettrodiche e la reazione globale che avvengono durante l'e di una soluzione 1,0 M di KOH.

Le specie interessate alle possibili reazioni di riduzione sono K^+ e H_2O:

$$K^+_{(aq)} + e^- \rightarrow K_{(s)} \qquad E^\circ_{K^+/K} = -2{,}93 \text{ V}$$

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} \qquad E^\circ_{H_2O/H_2} = -0{,}83 \text{ V}$$

Poiché il potenziale di riduzione del potassio è minore di quello dell'H_2O, il processo sarà quello di sviluppo di idrogeno.

L'unica possibile reazione di ossidazione anodica è:

$$2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + {}^1/_2\ O_{2(g)} + 2\ e^-$$

per cui la reazione globale è:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow\ H_{2(g)} + {}^1/_2\ O_{2(g)}$$

ESEMPIO 17.11

Calcolare il potenziale di decomposizione di una soluzione acquosa 0,1 M di $NiCl_2$ a alla pressione di 1 atm.

Al catodo le possibili reazioni di riduzione sono le seguenti:

$$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)} \qquad E°_{Na^+/Na} = -2{,}71\ V$$

$$2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow\ H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad E°_{H_2O/H_2} = -0{,}83\ V$$

I potenziali dei due processi catodici sono:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E°_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0{,}0591}{2}\log\,[Ni^{2+}] = -0{,}23 + \frac{0{,}0591}{2}\log(0{,}1) = -($$

$$E_{H_2O/H_2} = E°_{H_2O/H_2} + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{1}{p_{H_2}[OH^-]^2} = -0{,}83 + \frac{0{,}0591}{2}\log\frac{1}{(10^{-7})^2} = -$$

avendo assunto $[OH^-] = 10^{-7}$ M e $p_{H_2} = 1$ atm.

All'anodo invece le possibili reazioni di ossidazione sono:

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad E°_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36\ V$$

$$2\ H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4\ e^- \qquad E°_{O_2/H_2O} = 1{,}23\ V$$

I potenziali dei due processi anodici sono:

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E°_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{p_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} = 1,36 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{(0,2)^2} = 1,4$$

$$E_{O_2/H_2O} = E°_{O_2/H_2O} + \frac{0,0591}{4} \log p_{O_2} [H^+]^4 = 1,23 + \frac{0,0591}{4} \log (10^{-7})^4 =$$

avendo assunto p_{O_2} = 1 atm e p_{Cl_2} = 1 atm. A causa dell'elevata sovratensione di ossi seguito al processo di elettrolisi si verificherà l'ossidazione anodica degli ioni Cl^- e la ri catodica degli ioni Ni^{2+}. Il potenziale di decomposizione è quindi:

$$E_d = E_a - E_c = 1,40 - (-0,26) = 1,66 \text{ V}$$

17.10 Produzione e raffinazione elettrolitica dei metalli

Per poter produrre metalli aventi un basso valore del potenziale di riduzione è indispensabile escludere la reazione concorrente di formazione di idrogeno. Ciò viene realizzato industrialmente effettuando l'elettrolisi di sali di questi metalli allo stato fuso. Nel caso di NaCl fuso i processi elettrodici sono semplicemente:

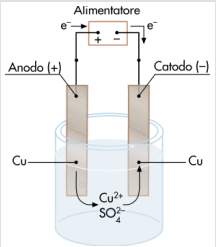


FIGURA 17.10 Processo di raffinazione del rame.

$$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)} \qquad \text{(catodo)}$$

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad \text{(anodo)}$$

e in queste condizioni si ottiene soltanto sodio metallico e cloro gassoso.

Un'importante applicazione dell'elettrolisi è la raffinazione elettrolitica che permette di ottenere molti metalli, come ad esempio Ag, Au, Cu, Ni, Co, con una purezza molto più grande di quella ottenibile con i processi metallurgici. Nella Figura 17.10 è schematizzato il processo di raffinazione del rame.

L'anodo è costituito da una sbarretta di metallo impuro, mentre una sottile lamina di rame purissimo viene utilizzata come catodo. L'elettrolita è una soluzione acquosa di $CuSO_4$ leggermente acidificata con H_2SO_4 per impedire l'idrolisi degli ioni Cu^{2+}. I

processi elettrodici sono rispettivamente la dissoluzione anodica del Cu impuro:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

e la deposizione catodica degli ioni Cu^{2+} :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$$

Le impurezze contenute nell'anodo possono essere costituite sia da metalli più nobili del Cu, come Ag, Au o Pt, che da metalli meno nobili quali Zn, Pb, Ni, Fe, Co, ecc. Applicando una piccola d.d.p. (dell'ordine di circa 0,3 V) i metalli più nobili non si ossidano poiché il loro E° è superiore a quello della coppia Cu^{2+}/Cu e di conseguenza man mano che l'anodo si dissolve si depositano sul fondo della cella sotto forma di fanghi anodici da cui possono essere successivamente recuperati. Al contrario, i metalli meno nobili del rame si ossidano e passano in soluzione come ioni che non si riducono al catodo poiché il loro E° è inferiore a quello del rame. In definitiva il processo globale è la deposizione di rame sulla lamina di rame purissimo che si inspessisce.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.11 Aspetti quantitativi dell'elettrolisi: leggi di Faraday

Esistono delle relazioni quantitative tra le quantità delle specie chimiche che si ossidano e si riducono agli elettrodi e la quantità di carica elettrica che attraversa sia una pila sia una cella elettrolitica: queste relazioni vanno sotto il nome di **leggi di Faraday**.

Michael Fa
(1791-186

Consideriamo, ad esempio, i processi elettrodici che avvengono durante l'elettrolisi di NaCl fuso:

$$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)} \qquad \text{(catodo)}$$

$$2\ Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\ e^- \qquad \text{(anodo)}$$

In seguito al passaggio di 1 mole di elettroni, cioè una quantità pari a 96.485 coulomb (1 faraday), si verifica la deposizione di una sodio (23 g) e lo sviluppo di $^1/_2$ mole di cloro (35,5 g). Ovvia passaggio di 2 moli di elettroni darà luogo alla deposizione di 2 • 2 e allo sviluppo di 2 • 35,5 g di Cl_2 e così via, per cui **le mas sostanze trasformate agli elettrodi sono dirett proporzionali alla quantità di elettricità che attraversa (1ª legge di Faraday)**.

Si ha quindi:

$$m = e_{el}\, q$$

in cui *m* è la massa in grammi di sostanza ossidata o ridotta agli el
q è la quantità di carica che ha attraversato la cella. La cos
proporzionalità e_{el} è chiamata **equivalente elettrochir**
corrisponde ai grammi di sostanza trasformata dal passaggio di 1 co
Se consideriamo le reazioni catodiche:

$$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$
$$Al^{3+}_{(aq)} + 3\,e^- \rightarrow Al_{(s)}$$

possiamo osservare che 1 mole di elettroni (1F) fa de
rispettivamente 1 mole di Ag, $\frac{1}{2}$ mole di Cu e $\frac{1}{3}$ di mol
Analogamente, se consideriamo le reazioni anodiche:

$$2\,Br^-_{(aq)} \rightarrow Br_{2(g)} + 2\,e^-$$
$$H_2O_{(l)} \rightarrow {}^1/_2\,O_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$$
$$(2\,H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-)$$

il passaggio di 1 F di corrente provoca lo sviluppo di $\frac{1}{2}$ mole di Br_2
mole di O_2.
Queste masse corrispondono al peso equivalente di ognuna dell
considerate per cui 1 faraday di elettricità provoca la ridu
l'ossidazione di 1 equivalente di qualunque sostanza. **Al passagg**
stessa quantità di elettricità, al catodo ed all'anodo si ridu
si ossidano, rispettivamente, masse proporzionali a
equivalenti delle specie coinvolte nell'elettrolisi (2ª le
Faraday).
Se pE è il peso equivalente di una sostanza si ha:

$$m : q = pE : F$$

da cui:

$$\mathbf{n_{eq} = \frac{m}{pE} = \frac{q}{F} = n_{faraday}}$$

Ciò significa che al passaggio di un certo numero di faraday ($\frac{q}{F}$) un numero di equivalenti di sostanza eguale a ($\frac{m}{\mathrm{pE}}$).

Le due leggi di Faraday possono essere riunite in un unico enur **numero di equivalenti di una qualunque specie trasforn un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità attraversato la cella**.

Poiché il peso equivalente di una sostanza è pari al rapporto tra l della mole e il numero di elettroni scambiati nella reazione di oss o di riduzione:

$$C = \frac{\delta Q}{dt}$$

se consideriamo il passaggio di 1 F, l'equivalente elettrochimi sostanza sarà:

$$mvr = n\,\frac{h}{2\pi}$$

e di conseguenza, sostituendo in quest'ultima espressione pE = ottiene:

$$R = \rho\,\frac{l}{s}$$

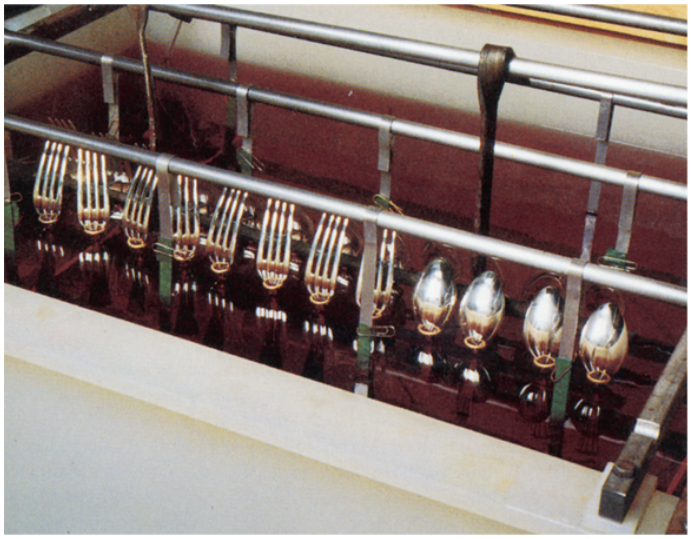
Sostituendo nell'espressione della 1ª legge di Faraday si ottiene:

$$m = \frac{mM}{nF}\,q$$

Se una corrente di intensità I circola attraverso la cella per un
ricorando che I = $\frac{q}{t}$, possiamo scrivere:

$$m = \frac{mM}{nF} It$$

dove m è la massa in grammi, I è l'intensità di corrente in amper
tempo in secondi. Questa relazione permette di calcolare la qu
grammi di una sostanza trasformata agli elettrodi conoscendo l'int
corrente circolata nella cella e la durata dell'elettrolisi.



L'arg
vien
depo
sulle
al ca
una
elett

ESEMPIO 17.12

In una cella elettrolitica contenente una soluzione di KOH viene fatta circolare per
una corrente di 1,50 A. Indicare il volume di gas, misurato a 25°C e 800 torr, che si
agli elettrodi.

Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} \qquad \text{catodo}$$

$$2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow {}^1/_2\,O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2\,e^- \qquad \text{anodo}$$

In seguito al passaggio di 1F di corrente si sviluppano $^1/_2$ mole di H_2 e $^1/_4$ di mol
Poiché il volume di una mole di qualunque gas a c.n. è pari a 22,4 l, il volume total
sarà uguale a:

$$V_t = \left(\frac{22,4}{2} + \frac{22,4}{4}\right) l = 16,8\ l$$

La quantità di carica circolata nella cella è:

$$N = M \bullet a; \qquad N = M \bullet b \qquad o \qquad N = M \bullet c$$

Il numero di faraday è uguale a:

$$n_{faraday} = \frac{q}{F} = \frac{21.600}{96.485} = 0,224\ F.$$

Pertanto, il volume a c.n. è 0,224 • 16,8 = 3,76 l.
Sapendo che:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

il volume della miscela a 25°C e 800 torr è:

$$[Cl^-] = \frac{1,6 \bullet 10^{-10}}{[Ag^+]} = \frac{1,6 \bullet 10^{-10}}{0,10} = 1,6 \bullet 10^{-9}\ mol \bullet l^{-1}$$

ESEMPIO 17.13

Data la seguente pila:

$$Fe/Fe^{2+}//H^+/Pt,\ H_2$$

calcolare il volume di idrogeno a 200°C e 1,00 atm sviluppato dopo che la pila ha erog
corrente di 10,0 A per 10,0 h. Scrivere inoltre la reazione globale di cella.

Si calcola la quantità di carica circolata considerando che 10,0 h corrispondono a 360
= 36000 s:

$$x = 1{,}3 \text{ g} \qquad \text{e} \qquad y = 2{,}0 \text{ g.}$$

Si trasforma la quantità di carica in faraday di elettricità circolata, cioè in moli di
scambiati:

$$n_{faraday} = 360.000 / 96.485 = 3{,}73 \text{ moli } e^-$$

Per formare 1 mole di H_2 sono necessarie 2 moli di elettroni:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$$

Quindi 3,73 moli di elettroni corrispondono allo sviluppo di 3,73/2 = 1,87 mol di H_2.
Il volume occupato sarà: V = n R T /P = 1,87·0,082·(273,15+200)/1 = 72,5 l.
La reazione globale di cella è:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + ...$$

ESEMPIO 17.14

Consideriamo un sistema costituito da tre celle di elettrolisi in serie. Le soluzioni contenute nelle celle sono rispettivamente $CuSO_4$, H_2SO_4 e $AgNO_3$. Alla fine dell'elet misura un deposito di Cu pari a 0,394 g e un volume di O_2 misurato a c.n. di Determinare il peso equivalente del Cu e la massa del deposito di Ag, sapendo che equivalente di Ag è 107,8 g• eq^{-1}.

Nelle celle elettrolitiche in serie passa la stessa quantità di corrente e pertanto sugli delle tre celle si verifica l'ossidazione e la riduzione di un uguale numero di equivalen tre celle avviene lo stesso processo anodico:

$$Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,OH^-$$

Conoscendo il volume totale di O_2, è possibile ricavare il volume di ossigeno sviluppato singola cella:

$$V = \frac{0{,}208}{3}\ \text{l} = 0{,}0693\ \text{l}$$

Sapendo che in c.n. il volume equivalente di O_2 è pari a $\frac{22{,}4}{4}$ l = 5,60 l possiamo ric numero di equivalenti di ossigeno che si sviluppano in ogni singola cella:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \qquad\qquad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}$$

Al catodo della cella contenente $CuSO_4$ avviene la riduzione degli ioni Cu^{2+} a Cu meta

$$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ e^-$$

Poiché il numero di equivalenti di Cu è pari a quelli di O_2, possiamo facilmente ric peso equivalente di Cu:

$$\text{pE di Cu} = \frac{m}{n_{eq}} = \frac{0{,}394\ \text{g}}{1{,}24 \cdot 10^{-2}\ \text{eq}} = 31{,}8\ \text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$$

Al catodo della cella contenente $AgNO_3$ avviene la riduzione degli ioni Ag^+ ad Ag meta

$$H_{2(g)} \rightarrow 2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^-$$

Conoscendo il numero di equivalenti di O_2 e il peso equivalente di Ag, otteniamo la r Ag depositato:

$$Cl_2 + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + Na^+ + ClO^- + H_2O$$

ESEMPIO 17.15

Data la seguente pila:

$$Pt \,/\, \begin{matrix} Fe^{2+}\,[Fe^{2+}] = 1{,}0\ M \\ Fe^{3+}\,[Fe^{3+}] = 1{,}0\ M \end{matrix} \,//\, NO_3^-\,[NO_3^-] = 1{,}0\ M \,/\, \begin{matrix} Pt \\ NO \\ P_{NO} = 1{,}0\ at \end{matrix}$$

calcolare l'intensità della corrente circolata sapendo che dopo 15 ore di funzionar 25°C, la concentrazione di NO_3^- risultò essere 0,25 M in un volume di 1,0 l. Scrivere la reazione globale di cella.

La concentrazione di NO_3^- è diminuita di 1,0 – 0,25 = 0,75 mol • l^{-1}.

Ogni mole di NO_3^- richiede 3 moli di elettroni per potersi ridurre a NO:

$$NO_3^- + 3\ e^- \rightarrow NO$$

Quindi sono stati scambiati 0,75 • 3 = 2,25 moli di e^-, corrispondenti alla seguente qu carica:

$$q = 2{,}25 \bullet 96.485 = 217.091\ C$$

Poiché la pila ha funzionato 15 h pari a 54.000 secondi, l'intensità della corrente cir stata:

$$2 \bullet (+1) + x + 3 \bullet (-2) = 0$$

La reazione globale di cella è:

$$NO_3^- + 3\ Fe^{2+} + 4\ H^+ \rightarrow NO\uparrow + 3\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

ESEMPIO 17.16

Si vogliano preparare 50,0 g di Au e 50,0 g di Cu per elettrolisi di soluzioni 1,00 M di $CuSO_4$. In entrambi i processi si usa un'identica intensità di corrente applicando una 1,5 V. Quale processo si compie in minore tempo?

I due processi di riduzione sono:

$$\log P_1 = \log c_3 - \frac{\Delta H_{ev1}}{2{,}3RT_1}$$

Tramite i pesi equivalenti di Au e Cu possiamo calcolare il numero di equ
corrispondenti a 50,0 g dei due metalli.

$$\text{pE di Au} = \frac{pA}{3} = \frac{196{,}97}{3} = 65{,}7\ g \bullet eq^{-1} \qquad n_{eq}\ \text{di Au} = \frac{50{,}0\ g}{65{,}7\ g \bullet eq^{-1}} = 0$$

$$\text{pE di Cu} = \frac{pA}{2} = \frac{63{,}54}{2} = 31{,}8\ g \bullet eq^{-1} \qquad n_{eq}\ \text{di Cu} = \frac{50{,}0\ g}{31{,}8\ g \bullet eq^{-1}} = 1$$

Occorrono tanti faraday quanti sono gli equivalenti di metallo che si devono deposit
significa che per ottenere 50,0 g di metallo occorreranno rispettivamente 0,761 F per A
F per Cu.
Essendo:

$$dG = 0$$

si ha che

$$t = \frac{q}{I}$$

A parità di intensità di corrente, la deposizione di Au richiede minore quantità di carica
questo processo si compirà in un tempo minore.

Bisogna tener presente che sperimentalmente le quantità di
prodotte o trasformate durante un'elettrolisi sono generalmente
ai valori teorici calcolati mediante le leggi di Faraday. Ciò è dovut
che agli elettrodi possono avvenire nello stesso tempo delle
secondarie non desiderate e la corrente che attraversa la cel
utilizzata anche per queste reazioni oltre che per quelle princi
esempio, durante la deposizione elettrolitica di zinco da soluzioni
la resa di metallo è limitata da un parziale sviluppo di idrogeno.

Si definisce, quindi, un **rendimento faradico** o **di corrente**, η_c
rapporto tra la quantità di sostanza formata realmente otten
quantità di sostanza che si sarebbe dovuta ottenere in base alla
Faraday:

$$\eta_c = \frac{m_{reale}}{m_{teoric}}$$

Il rendimento di corrente è spesso espresso come rendimento per
(η%).

ESEMPIO 17.17

Una quantità di carica pari a 1,07 • 10^8 coulomb attraversa una soluzione acquosa d
in un impianto di nichelatura elettrolitica. Calcolare il peso di Ni che si deposita al
sapendo che, a causa di processi secondari, il rendimento di corrente, η, è uguale a 0,5
Il processo di deposizione di Ni è il seguente:

$$Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Ni_{(s)}$$

per cui il pE del Ni è:

$$\text{pE di Ni} = \frac{pA}{2} = \frac{58{,}8}{2} = 29{,}4\ g \bullet eq^{-1}$$

Conoscendo la quantità di carica passata, possiamo calcolare il numero di equivaler
che teoricamente dovrebbero depositarsi:

$$n_{eq}\ \text{di Ni} = \frac{q}{F} = \frac{(1{,}07 \bullet 10^8)\ \text{coulomb}}{96.485\ \text{coulomb}} = 1{,}11 \bullet 10^3$$

La quantità di nichel metallico depositata dovrebbe essere:

$$\text{grammi di } K_2Cr_2O_7 = (0{,}025\ eq)(49{,}03\ g \bullet eq^{-1}) = 1{,}2\ g.$$

In realtà, invece, si depositano:

$$\Delta p = (210 \text{ torr} - 192 \text{ torr}) = 18 \text{ torr}.$$

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.12 Pile di uso pratico

Le pile sono sistemi capaci di fornire energia elettrica sfruttando delle reazioni di ossidoriduzione. In commercio esistono vari tipi di pile che possono essere distinte in **pile primarie** e **pile secondarie** o **accumulatori**. Le pile primarie sono delle pile **irreversibili** in quanto non sono più utilizzabili quando al loro interno i composti chimici raggiungono le condizioni di equilibrio. Le pile secondarie sono invece delle pile **reversibili** poiché possono essere ricaricate applicando una sorgente esterna di energia elettrica che ripristini le concentrazioni originali dei reagenti.

Un insieme di pile opportunamente collegate in serie o in parallelo allo scopo di aumentare la d.d.p. erogabile viene detto **batteria**.

17.12.1 Pila Leclanché

Le pile Leclanché sono dette **a secco** poiché non contengono alcun liquido libero e l'elettrolita viene gelificato con amido. La **pila Leclanché acida** è costituita da un contenitore cilindrico di Zn (polo negativo) contenente una soluzione di NH_4Cl al 10% assorbita da amido e quindi immobilizzata nella massa gelatinosa.

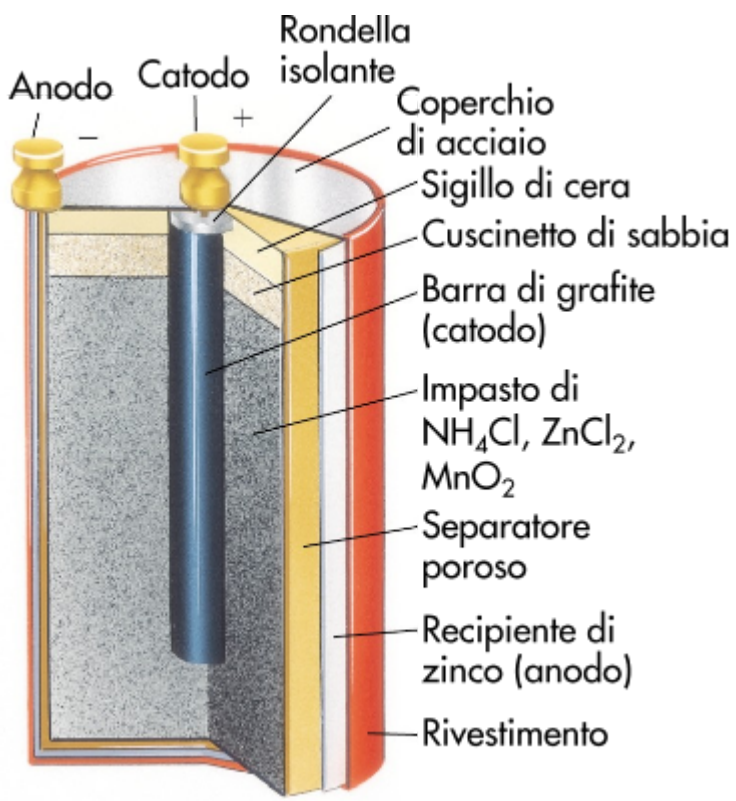


FIGURA 17.11 Rappresentazione della pila a secco acida Leclanché.

Una membrana porosa cilindrica separa l'elettrolita da un impasto di MnO_2 e polvere di grafite, in cui è inserito un bastoncino di grafite che costituisce il polo positivo (vedi Figura 17.11).
La pila può essere rappresentata dal seguente schema:

$$v_{EA} = k_1[E][A] - k_{-1}[EA] - k_2[EA] = 0$$

I processi elettrodici sono complessi, ma possono essere schematizzati così:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \text{polo negativo}$$
$$2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{polo positivo}$$

$$Zn_{(s)} + 2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

La pila Leclanché acida fornisce una f.e.m. di 1,5 V, che però va diminuendo costantemente durante il funzionamento a causa della continua variazione delle concentrazioni delle specie in soluzione. Un altro inconveniente della suddetta pila è la corrosione dell'involucro di Zn causata dell'acidità dovuta alla presenza dello ione NH_4^+. La pila viene usata per alimentare radioline, registratori, televisori portatili, ecc.

Nella **pila Leclanché alcalina** al posto del NH_4Cl viene usato KOH che presenta una minore resistenza elettrolitica (vedi Figura 17.12).

Lo schema rappresentativo è il seguente:

$$(-)\ Zn\ /\ KOH,\ \ MnO_2\ /\ C\ (+)$$

Le semireazioni sono:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\ e^- \qquad \text{polo negativo}$$

$$2\ MnO_{2(s)} + 2\ NH_4{}^+{}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2\ NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{polo positivo}$$

$$Zn_{(s)} + 2\ MnO_{2(s)} + 2\ NH_4{}^+{}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Mn_2O_{3(s)} + 2\ NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

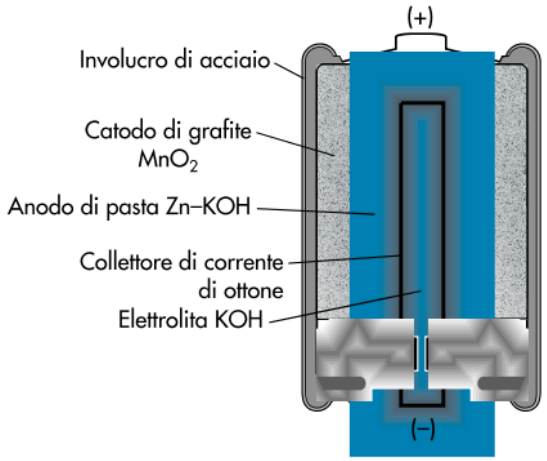


FIGURA 17.12 Pila alcalina a secco Leclanché.

Questo tipo di pila mantiene a lungo il valore della sua d.d.p. poiché nella reazione globale non figurano le concentrazioni delle specie in soluzione. L'aggiunta di piccole quantità di Hg minimizza l'attacco dello Zn da parte di KOH a causa dell'elevata sovratensione di idrogeno su mercurio.

17.12.2 Pila Ruben–Mallory

Questo tipo di pila viene pure chiamata **a bottone di Hg** a causa della sua forma e delle sue dimensioni. La pila è costituita da un dischetto di polvere di Zn compressa (polo negativo) a contatto con un dischetto di cellulosa imbevuto di una soluzione acquosa di KOH al 40% satura di K_2ZnO_2, separato da un diaframma poroso a forma di disco da una pasta compressa di Hg, HgO e grafite (polo positivo). Il tutto è contenuto in un cilindro chiuso alle estremità da due dischetti di acciaio che realizzano i contatti elettrici (vedi Figura 17.13). Le semireazioni che avvengono nella pila sono le seguenti:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \text{polo negativo}$$

$$2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{polo positivo}$$

$$Zn_{(s)} + 2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

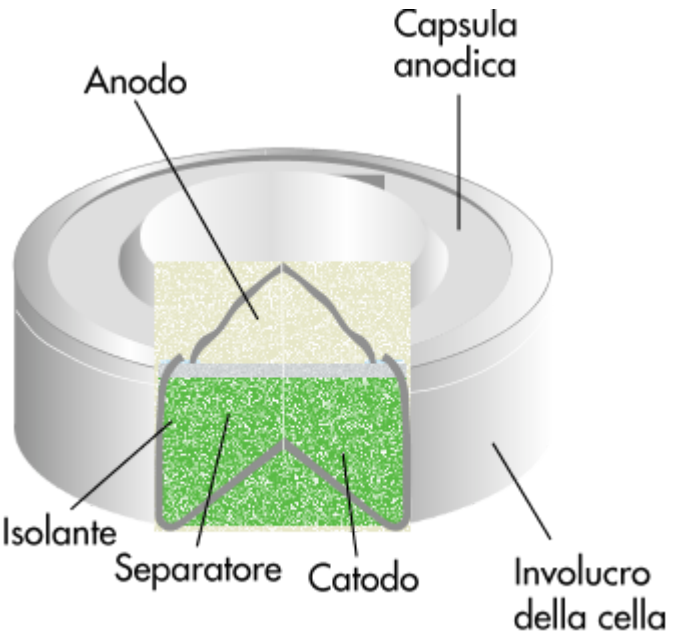


FIGURA 17.13 Pila Ruben-Mallory.

La d.d.p. di questa pila (1,35 V) si mantiene costante durante tutto il periodo di funzionamento fino alla completa scarica. Questo tipo di pila è usato per apparecchi microacustici, orologi al quarzo, microricevitori, ecc.

17.12.3 Pile al litio ad elettrolita solido

Queste pile sono costituite da un disco di Li (polo negativo) e da un disco di I_2 impastato con grafite per assicurare la conducibilità elettrica (polo positivo). I due elettrodi sono separati da un elettrolita solido a strati compressi come LiI. Tutti gli elementi sono contenuti in un cilindro a tenuta d'aria per evitare l'ossidazione spontanea del litio. La pila lavora in un ampio intervallo di temperatura tra –50°C e 155°C ed ha una f.e.m. di 2,8 V.

Lo schema e le reazioni elettrodiche della pila sono i seguenti:

$$2)\quad C(\text{grafite}) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H_2^\circ = -110{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$3)\quad CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_3^\circ = -283{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1^\circ = -393{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

17.12.4 Pile a combustibile

Le pile a combustibile sono dispositivi che permettono di trasformare direttamente energia chimica in energia elettrica. Contrariamente alle batterie che devono essere ricaricate o buttate quando sono esaurite, le pile a combustibile possono funzionare ripetutamente se i reagenti vengono forniti con continuità e i prodotti ottenuti vengono eliminati.
Lo schema rappresentativo di una pila a combustibile è il seguente (vedi Figura 17.14):

$$(-)\quad \underset{p_{H_2} = 20{,}0\ atm}{H_2,}\quad C(\text{grafite})/\ KOH\ al\ 40\%/\ C(\text{grafite}),\quad \underset{p_{O_2} = 20{,}0\ atm}{O_2}\quad (+)$$

Le reazioni elettrodiche sono:

$$H_{2(g)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)} + 2\ e^- \qquad \text{polo negativo}$$

$$1/2\ O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-_{(aq)} \qquad \text{polo positivo}$$

$$H_{2(g)} + {}^1/_2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \text{reazione globale}$$

Gli elettrodi sono costituiti da grafite porosa contenente Pt o Ni come catalizzatori. La cella è mantenuta ad una temperatura tale che l'acqua evapora man mano che si forma. Questo tipo di pila è usata con successo nel campo aerospaziale e l'acqua ottenuta può essere bevuta dagli astronauti.

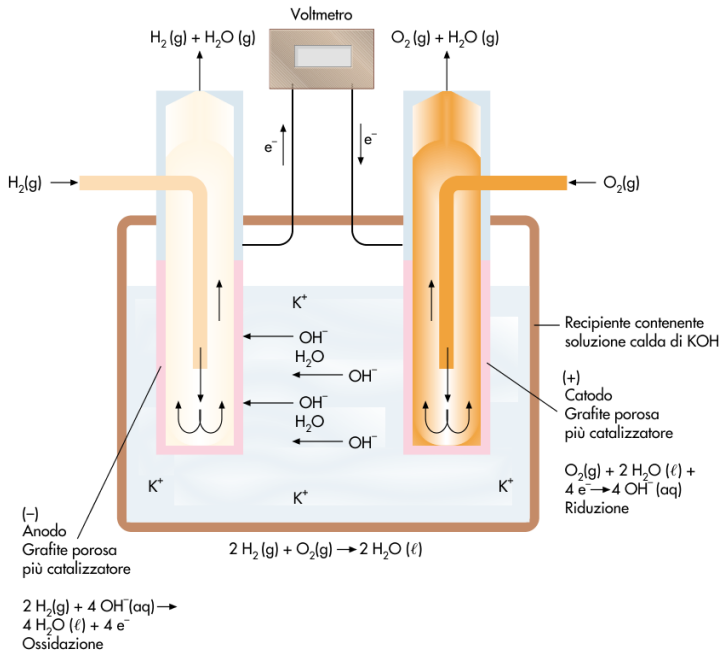


FIGURA 17.14 Rappresentazione schematica di una pila a combustibile.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.13 Accumulatori

Gli accumulatori sono sistemi elettrochimici reversibili, capaci di convertire energia elettrica in energia chimica durante la cosiddetta "carica" e di fornire energia elettrica a spese dell'energia chimica durante la "scarica". I più usati sono l'accumulatore al piombo, l'accumulatore ferro–nichel e quello cadmio– nichel.

17.13.1 Accumulatore acido al Pb

L'accumulatore al piombo è costituito da due griglie di lega Pb–Sb (tale lega presenta proprietà meccaniche superiori a quelle del Pb puro e resiste meglio alla corrosione) immerse in una soluzione di H_2SO_4 al 37% con densità 1,28 g/cm^3 (concentrazione corrispondente alla massima conducibilità specifica). Le cavità della griglia che funge da polo negativo sono riempite con Pb spugnoso, mentre le cavità della griglia che funziona da polo positivo sono riempite con polvere di PbO_2 (vedi Figura 17.15). Una coppia di griglie costituisce un "elemento" la cui f.e.m. è di circa 2,2 V, che durante il funzionamento scende a 2,0 V. In commercio si utilizzano batterie costituite da 6 o 12 elementi in serie che forniscono, durante la scarica, d.d.p. di 12 o 24 V.
Lo schema rappresentativo di un accumulatore al piombo è il seguente:

$$(-)\ Pb\ /\ H_2SO_4\ \text{al } 37\%\ /\ PbO_2,\ Pb\ (+)$$

Durante la scarica l'accumulatore si comporta come una pila e le reazioni elettrodiche sono:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \text{polo negativo}$$
$$2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{polo positivo}$$

$$Zn_{(s)} + 2\,MnO_{2(s)} + 2\,NH_4{}^+{}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Mn_2O_{3(s)} + 2\,NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$$

La reazione globale mostra che durante la scarica viene consumato H_2SO_4. Lo stato di carica della cella può essere controllato dalla densità dell'acido che diminuisce progressivamente e dall'eventuale presenza di solfato di piombo bianco sulle piastre.

Collegando in opposizione l'accumulatore scarico con un generatore di corrente continua, esso si comporta come una cella elettrolitica per cui le semireazioni e la reazione globale si invertono:

$$\Delta G_{sol} = n_a \Delta G_A + n_b \Delta G_B = RT(n_a \ln X_a + n_b \ln X_b)$$

La tensione da applicare per ricaricare l'accumulatore non deve superare 2,2 V per ogni elemento, in modo da evitare l'elettrolisi dell'acqua poiché la formazione di H_2 e O_2 potrebbe provocare il distacco di granuli di Pb e PbO_2 dalle griglie.

Durante la scarica dell'accumulatore si forma il sale poco solubile $PbSO_4$ che aderisce agli elettrodi sotto forma di piccoli cristallini. Se il processo di scarica dura a lungo, i cristalli di $PbSO_4$ si ingrossano e non possono essere disgregati nel successivo processo di carica (**solfatazione** dell'accumulatore).

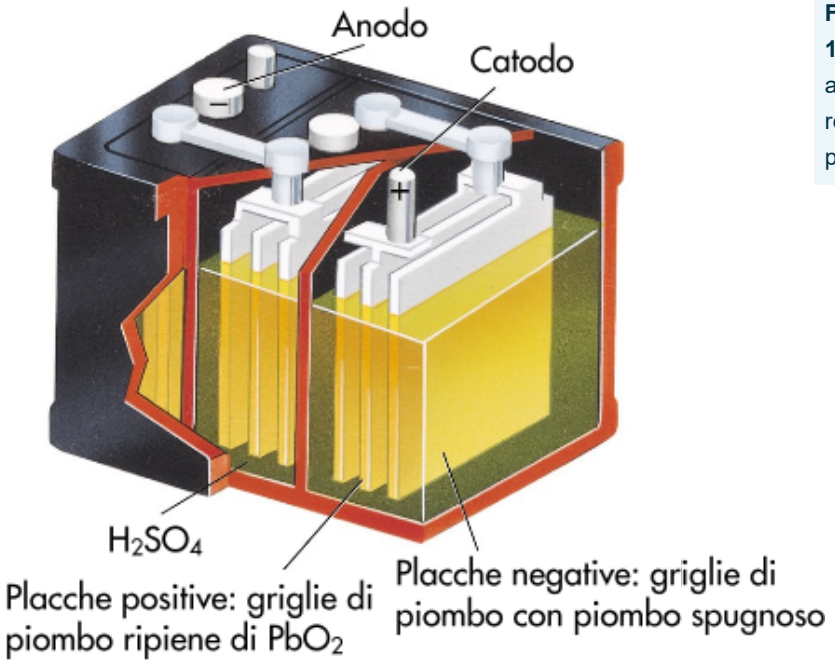


FIGURA 17.15 Un accumulatore al piombo.

È quindi consigliabile interrompere la scarica quando la d.d.p. scende al di sotto di 1,8 V per ogni elemento. Bisogna, inoltre, ricaricare l'accumulatore al più presto possibile perché la solfatazione viene favorita se esso rimane scarico per lungo tempo.

17.13.2 Accumulatore alcalino al ferro–nichel

Nell'accumulatore al Fe–Ni l'elettrodo positivo è costituito da una griglia d'acciaio riempita con polvere di Ni mescolata con $Ni(OH)_3$, mentre l'elettrodo negativo è costituito da un'analoga griglia riempita con granuli di Fe. L'elettrolita è una soluzione acquosa di KOH al 27% in peso e ogni elemento produce una f.e.m. di 1,2 V.

Le reazioni elettrodiche, durante la scarica, sono:

$$Fe_{(s)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2\ e^- \qquad \text{polo negativo}$$

$$2\ Ni(OH)_{3(s)} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ni(OH)_{2(s)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad \text{polo positivo}$$

Durante la carica le reazioni si invertono per cui il processo globale di carica e scarica è:

$$Fe_{(s)} + 2\ Ni(OH)_{3(s)} \rightleftarrows Fe(OH)_{2(s)} + 2\ Ni(OH)_{2(s)}$$

Al contrario di quanto avviene nell'accumulatore al Pb, nella reazione globale non compaiono specie ioniche che possono far diminuire la d.d.p. durante l'erogazione di corrente. Per quanto riguarda le caratteristiche tecniche, l'accumulatore al Ni–Fe è più solido e robusto dell'accumulatore al Pb ed inoltre può essere ricaricato rapidamente e può sopportare anche scariche veloci. Ciò è impossibile nell'accumulatore al Pb a causa del fenomeno della solfatazione.

17.13.3 Accumulatore al cadmio–nichel

Il funzionamento dell'accumulatore al Cd–Ni è analogo a quello dell'accumulatore al Fe–Ni:

$$Cd_{(s)} + 2\ Ni(OH)_{3(s)} \rightleftarrows Cd(OH)_{2(s)} + 2\ Ni(OH)_{2(s)}$$

La f.e.m. di un elemento è 1,2 V. Rispetto all'accumulatore al Fe–Ni, questo tipo di accumulatore, se lasciato inattivo, si autoscarica molto più lentamente perché il Cd è meno attaccato del Fe dalla soluzione di KOH.

INSERTO 17.1

Alcune note tecniche su pile e accumulatori

Le pile commerciali e gli accumulatori possono essere confrontati in base alla loro capacità teorica che corrisponde alla quantità di elettricità fornita da 1,0 kg di massa elettrodica attiva. Consideriamo per esempio due pile diverse costituite rispettivamente da un anodo di Mg o di Zn e aventi entrambe lo stesso catodo. Per calcolare la quantità di elettricità fornita da 1,0 kg di Mg e da 1,0 kg di Zn ricordiamo che al passaggio di 1 F si ossida 1 equivalente di qualunque sostanza (in questo caso 1 equivalente di Zn ed 1 di Mg). Conoscendo il peso equivalente dei due metalli (12,1 g per il Mg e 32,7 g per lo Zn), è possibile determinare la capacità teorica delle due pile:

$$C_{Mg^{2+}/Mg} = \frac{96.485}{12,1} \bullet 10^3 = 7,9 \bullet 10^6 \ coulomb/kg$$

$$C_{Zn^{2+}/Zn} = \frac{96.485}{32,7} \bullet 10^3 = 2,9 \bullet 10^6 \ coulomb/kg$$

$$\frac{7,9 \bullet 10^6}{2,9 \bullet 10^6} = 2,7$$

La capacità teorica della pila contenente Mg è quindi 2,7 volte maggiore della pila contenente Zn. Ciò significa che, nell'esaminare le prestazioni di due pile, bisogna considerare non solo la f.e.m. che possono erogare ma anche la loro capacità teorica che dipende dal peso equivalente dell'elemento attivo. Per esempio le pile al litio sono molto interessanti perché forniscono f.e.m. prossima a 3 V e hanno un'elevata capacità a causa del basso peso equivalente del metallo. La capacità degli accumulatori viene abitualmente espressa in ampereora, valore che corrisponde all'intensità di corrente che l'accumulatore potrebbe fornire nella scarica se questa durasse 1 h. Dire che la capacità di un determinato accumulatore è di 50 amperora indica che esso è in grado di cedere nella scarica totale 50 ampere in 1 h, 25 ampere in 2 h, 5 ampere in 10 h e così via.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

17.14 Corrosione

La **corrosione** è un processo di decadimento che subiscono i metalli quando sono a contatto con diversi ambienti. Ogni processo corrosivo comporta l'ossidazione del metallo. Sebbene la corrosione produca gli effetti maggiori in aree urbane ed industriali dove sono presenti gas aggressivi in tracce quali, ad esempio, CO_2, SO_2, H_2S, NO_2, il principale responsabile della corrosione è spesso l'ossigeno presente nell'aria.

I fenomeni corrosivi si possono produrre alla superficie dei materiali metallici in modo diffuso oppure localizzato. Si ha **corrosione generalizzata** quando l'attacco interessa tutta la superficie del materiale esposta all'ambiente mentre si ha **corrosione localizzata** quando l'attacco avviene solo in alcune zone del materiale.

La corrosione può essere principalmente di due tipi: ad umido o a secco. La **corrosione ad umido** avviene quando il metallo è a contatto con un ambiente contenente una soluzione elettrolitica mentre la **corrosione a secco** si verifica quando l'ambiente è costituito da un'atmosfera gassosa, di solito ad elevata temperatura. I meccanismi secondo cui si producono i due tipi di corrosione sono differenti: nel caso della corrosione ad umido il meccanismo è di tipo elettrochimico, nel caso della corrosione a secco il meccanismo è di tipo chimico.

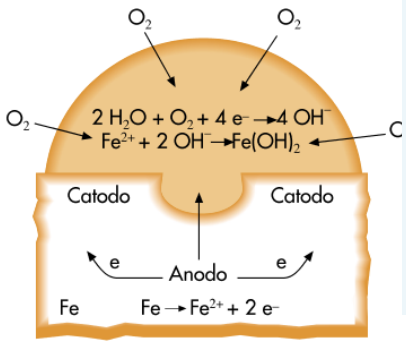


FIGURA 17.16 Rappresentazione schematica del processo di corrosione del ferro.

Secondo il meccanismo elettrochimico, un sistema di corrosione può essere considerato come una pila in condizioni di corto circuito, cioè nella quale gli elettrodi, immersi nello stesso elettrolita, sono a diretto contatto tra di loro. Il processo corrosivo è provocato dallo svolgersi di una reazione di ossidazione del metallo, che ha luogo al polo negativo (anodo), mentre al polo positivo (catodo) ha luogo una reazione di riduzione di specie chimiche presenti in soluzione. Esempi di corrosione ad umido sono la corrosione per contatto galvanico e la corrosione per aerazione differenziale.

La **corrosione per contatto galvanico** si verifica quando due metalli differenti vengono posti a contatto. Il metallo avente il potenziale di riduzione più basso tenderà a corrodersi funzionando da anodo mentre il metallo con potenziale più alto rimarrà intatto e su di esso potrà avvenire il processo catodico. Consideriamo, per esempio, la dissoluzione di una barretta di alluminio contenente impurezze di ferro, immersa in un soluzione di HCl. Il potenziale normale di riduzione della coppia Al^{3+}/Al ($E^{o}_{Al3+/Al} = -1{,}66$ V) è notevolmente minore di quello della coppia Fe^{2+}/Fe ($E^{o}_{Fe2+/Fe} = -0{,}44$ V), cosicché l'alluminio

passerà in soluzione sotto forma di ioni Al^{3+}, mentre il ferro fornirà agli ioni H^+ gli elettroni resi disponibili dall'ossidazione dell'alluminio:

$$\psi_+^2 = [N\ c_A\ (\psi_A + \psi_B)]^2$$

$$\psi_-^2 = [N\ c_A\ (\psi_A - \psi_B)]^2$$

Occorre sottolineare che il ferro presente come impurezza accelera il processo di corrosione ma non ne è la causa poichè la reazione di dissoluzione dell'alluminio:

$$pH = -\log 2C_a = -\log 1{,}00 \bullet 10^{-3} = 3$$

è una reazione spontanea ($\Delta G^o < 0$). Un fattore importante della corrosione per contatto galvanico è il rapporto tra le aree catodiche e quelle anodiche. Le condizioni più sfavorevoli si realizzano quando l'area anodica è piccola rispetto a quella catodica, in quanto l'attacco corrosivo si concentra sull'area limitata, come succede, per esempio, quando si impiegano chiodi o viti di ferro su strutture in rame.

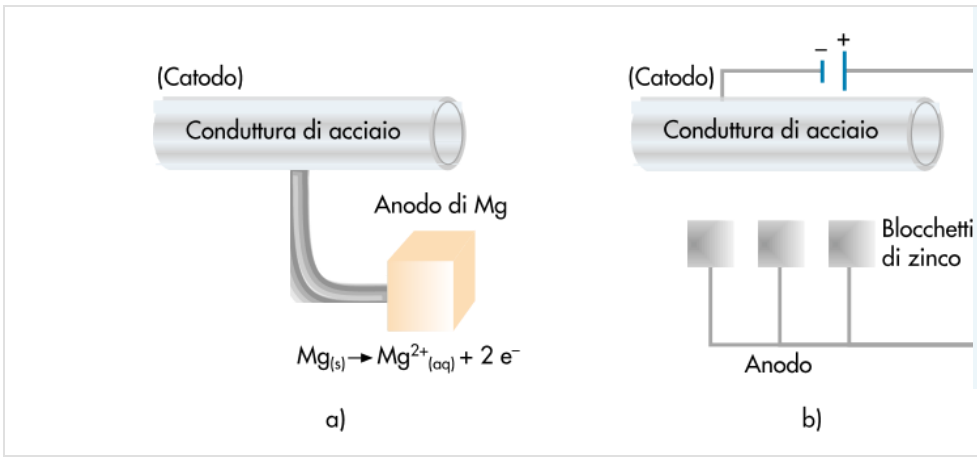


FIGURA 17.17 Schema di protezione catodica: a) con anodo sacrifiziale; b) con corrente impressa.

La **corrosione per aerazione differenziale** si verifica quando sulla superficie di un metallo si creano delle zone aventi concentrazioni differenti di ossigeno. Consideriamo, per esempio, una laminetta di ferro esposta all'aria e ricoperta in alcuni punti da gocce d'acqua (vedi Figura 17.16). Il processo di corrosione è il risultato della reazione elettrochimica tra il ferro e l'ossigeno disciolto nell'acqua:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \text{(anodo)}$$

$$^1/_2\,O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-_{(aq)} \qquad \text{(catodo)}$$

L'ossidazione del ferro avviene perchè il potenziale normale della coppia Fe^{2+}/Fe (E_0 = −0,44 V) è minore del potenziale della coppia O_2/OH^- (E = 0,82 V se assumiamo [OH−] = 10−7 e P_{O2} = 1 atm). Gli elettroni liberati dal Fe migrano verso le molecole di O_2 che si riducono. Gli ioni OH^-, reagendo con gli ioni Fe^{2+} prodotti nell'ossidazione, danno luogo ad un precipitato di $Fe(OH)_2$ poco solubile. Il processo globale è quindi:

$$Fe_{(s)} + {}^1/_2\,O_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$$

In presenza di ossigeno l'idrossido di ferro(II), $Fe(OH)_2$, può ossidarsi ulteriormente formando $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, un ossido di ferro(III) in forma idrata:

$$2\,Fe(OH)_{2(s)} + {}^1/_2\,O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

L'ossigeno consumato nel processo di riduzione non è reintegrato in tutti i punti della superficie del ferro con uguale velocità, cosicchè le zone esterne del metallo dove l'ossigeno arriva più

facilmente funzionano catodicamente mentre la parte centrale del metallo funziona anodicamente. Il risultato è che il ferro risulterà attaccato nella zona centrale.

La corrosione può essere limitata in vari modi tra i quali i più importanti sono la **passivazione**, il **ricoprimento con rivestimenti metallici e non metallici**, la **protezione catodica**.

La passivazione consiste nella formazione sulla superficie del metallo di un sottile strato di ossido che impedisce il contatto con l'ambiente aggressivo. Un esempio è la formazione di uno strato protettivo ed isolante di Al_2O_3 su Al che permette l'impiego pratico di un metallo altrimenti facilmente ossidabile ($E^0_{Al3+/Al}$ = –1,66 V). Alcuni metalli si passivano spontaneamente per esposizione all'aria, mentre altri possono essere passivati artificialmente con vernici contenenti degli ossidanti o per funzionamento come anodi in opportuni bagni elettrolitici.

Un altro rimedio è quello di ricoprire il metallo da proteggere con un rivestimento impermeabile all'acqua che può essere effettuato con vernici, smalti, materie plastiche, ecc. Questo metodo di protezione risulta insufficiente se il rivestimento risulta poroso oppure se viene in qualche modo danneggiato poichè si può verificare un attacco localizzato del metallo, molto più pericoloso di una corrosione generalizzata.

Il ricoprimento con metalli (zincatura, cromatura, argentatura, ecc.) costituisce uno dei metodi più comuni di prevenzione dalla corrosione. In presenza di discontinuità il rivestimento metallico risulta protettivo solo se il metallo ricoprente ha un potenziale di riduzione inferiore rispetto a quello del metallo base. Infatti, in queste condizioni, il metallo meno nobile (ad esempio lo zinco nel

caso del ferro) tenderebbe ad ossidarsi al posto del metallo da proteggere. Se invece il metallo ricoprente fosse più nobile (rame o stagno nel caso del ferro), avverrebbe l'ossidazione del metallo base e quindi si verificherebbe un'intensa corrosione localizzata.

La protezione catodica si realizza collegando il metallo da proteggere con un metallo meno nobile che si ossidi preferenzialmente. Strutture metalliche interrate vengono protette collegandole con blocchetti di Mg o di Zn che funzionano da **anodi sacrifiziali** nella pila formata dai due metalli e dal terreno che costituisce la soluzione elettrolitica. Come mostrato nella Figura 17.17a la dissoluzione dell'anodo di Mg rende catodica la struttura che risulta così preservata dall'attacco corrosivo.

La protezione catodica può essere effettuata pure con correnti impresse, collegando la struttura da proteggere al polo negativo di un generatore e impiegando come anodo dei blocchi di un metallo destinato a consumarsi che vengono collegati al polo positivo (vedi Figura 17.17b). Vengono pure usati anodi insolubili quali ghisa al silicio, grafite o titanio attivato.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

17.1 Stabilire in base ai valori dei potenziali normali di riduzione riportati in Appendice quale delle seguenti reazioni non può avvenire:

a) $Fe_{(s)} + 2\ Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\ Ag_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

b) $Cl_{2(g)} + Mg_{(s)} \rightarrow 2\ Cl^{-}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)}$

c) $Pb_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$

d) $2\ Ag_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2\ Ag^{+}_{(aq)} + Cd_{(s)}$

17.2 In quale caso si produce idrogeno sottoponendo ad elettrolisi le soluzioni acquose dei seguenti composti?

a) NaBr;

b) $Hg(NO_3)_2$;

c) Ag_2SO_4;

d) $Cu(NO_3)_2$

17.3 Due celle galvaniche collegate in serie contengono rispettivamente ioni Cu^{2+} e Au^{3+}. Sul catodo della I cella si depositano 0,0686 g di Cu. Quanti grammi di Au si depositano sul catodo dell'altra cella?

17.4 Una pila Daniell funziona per un tempo tale che la massa dell'elettrodo di Zn diminuisce di 0,0280 g. Di quanto varia nello stesso tempo la massa dell'elettrodo di rame?

17.5 Data la pila qui di seguito rappresentata:

$$\begin{array}{ccccccc} Zn & / & Zn^{2+} & // & Zn^{2+} & / & Zn \\ & & 1{,}0 \cdot 10^{-1}\ M & & 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ M & & \end{array}$$

a) indicare la polarità degli elettrodi;

b) dire quale tipo di pila è rappresentata;

c) stabilire quale soluzione diventa gradualmente più diluita;
d) stabilire quando il flusso degli elettroni si interrompe.

17.6 Una soluzione di $AgNO_3$ può essere conservata in un contenitore di Al?

17.7 In una soluzione 1 M di HCl si immergono tre piccole sfere di Fe, Sn e Zn. In quale ordine si scioglieranno?

17.8 Alcune gocce di Br_2 liquido vengono aggiunte ad una soluzione contenente Cl^-, Fe^{2+} e I^-. Stabilire se tutti gli ioni saranno ossidati ed in quale ordine.

17.9 Cosa succede immergendo una barretta di Al in tre diverse soluzioni contenenti rispettivamente Na^+, Cu^{2+}, H_3O^+?

17.10 Data la seguente pila:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-46.000}{-98} = 469\ K$$

i cui elettrodi di Cu e di Al pesano prima del funzionamento 25,0 g ciascuno, calcolare la loro massa e le concentrazioni delle soluzioni in cui essi sono immersi, dopo il passaggio di una corrente di $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ A per 24 h. Il volume delle soluzioni è 1,00 l.

17.11 Determinare la f.e.m. della seguente pila a 25°C e scrivere le reazioni agli elettrodi:

$$\begin{array}{llll} H_{2(g)}, & Pt/ & NH_4Cl_{(aq)} & // \quad ZnSO_{4(aq)}/\ Zn \\ p_{H_2} = 1\ atm & & 1{,}0 \cdot 10^{-1}\ M & 1{,}0 \cdot 10^{-1}\ M \end{array}$$

sapendo che K_b di $(NH_3) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ e $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V.

17.12 Determinare la f.e.m. a 25°C della seguente cella: sapendo che il K_{ps} di $Pb(OH)_2$ è $1{,}2 \cdot 10^{-15}$.

$$Pb \;/\; Pb(OH)_2 \;//\; Pb(NO_3)_2 \;/\; Pb$$
Soluz. satura 0,01 M

17.13 Calcolare la f.e.m. a 25°C della seguente pila: sapendo che K_a di $CH_3COOH = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$$Cu \;/\; CuSO_{4(aq)} \;//\; CH_3COONa_{(aq)} / Pt,\; H_{2(g)}$$
$1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M $\quad 1{,}0 \cdot 10^{-1}$ M $\quad p_{H_2} = 0{,}50$ atm

17.14 Una cella elettrolitica contenente una soluzione di $AuCl_3$ viene attraversata per 15 ore e 45 minuti da una corrente costante di 6,3 A. Calcolare la massa di oro metallico depositato al catodo.

17.15 Tre celle elettrolitiche contenenti soluzioni acquose di $ZnSO_4$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ vengono collegate in serie e, facendo passare una corrente di 1,2 A attraverso di esse, 0,60 g di Cu si depositano al catodo della terza cella. Calcolare il tempo (in minuti) durante il quale la corrente è circolata e le quantità di Zn e Ag depositate nelle altre due celle.

17.16 Calcolare la quantità di elettricità necessaria per recuperare mediante elettrolisi il rame contenuto in 130 l di una soluzione 0,150 M di $CuCl_2$. Si assuma che il rendimento faradico sia 0,9.

17.17 Calcolare quanti kg di potassio metallico vengono prodotti in 1 h dal passaggio di una corrente di 150 A attraverso KCl fuso.

17.18 Il potenziale standard per la coppia NO_3^-/NO è $E° = 0{,}95$ V. Calcolare il potenziale a pH = 4,5 quando la pressione parziale di NO è 0,5 atm e la concentrazione di NO_3^- è 10^{-2} M.

17.19 Rappresentare graficamente la variazione con il pH del potenziale standard di elettrodo delle seguenti coppie: (a) H^+/H_2; (b) O_2/H_2O.

17.20 Calcolare la concentrazione finale di Ni^{2+} dopo il passaggio di una corrente di 2,0 ampere per 3 ore attraverso 1 l di soluzione 0,50 M di $NiCl_2$.

17.21 Utilizzando i valori dei potenziali standard a 25 °C e pH = 0 (riportati sotto), prevedere i prodotti finali dopo (a) aggiunta di un eccesso di una soluzione di $KMnO_4$ a una soluzione di KI; (b) aggiunta di un eccesso di soluzione di KI a una soluzione di $KMnO_4$:

IO_3^-/I_2	E° = 1,20 V
I_2/I^-	E° = 0,54 V
MnO_4^-/MnO_2	E° = 1,70 V
MnO_2/Mn^{2+}	E° = 1,23 V
MnO_4^-/Mn^{2+}	E° = 1,51 V

17.22 Calcolare il tempo necessario per ottenere 1 mol di rame metallico facendo passare una corrente di 10,0 A attraverso una soluzione di $CuSO_4$.

17.23 L'elettrolisi dell'acqua produce H_2 e O_2. Calcolare il tempo necessario per ottenere 14,0 l di O_2, misurati a 720 torr e 2 °C, utilizzando una corrente di 2,0 A.

17.24 Dimostrare che non è possibile ottenere fluoro per elettrolisi di soluzioni acquose di KF.

17.25 Si fa passare una corrente attraverso due contenitori che contengono il primo una soluzione acquosa 0,10 M di $ZnSO_4$ ed il secondo una soluzione acquosa 0,10 M di $NiSO_4$. Calcolare i grammi di Zn(s) depositati quando si sono depositati 10,0 g di Ni(s).

17.26 Calcolare il potenziale della coppia Cr^{3+}/Cr in condizioni standard (a pH = 0 e a t = 25°C) conoscendo i seguenti dati:

Cr^{3+}/Cr^{2+}	$E° = -0{,}41$ V
Cr^{2+}/Cr	$E° = -0{,}91$ V

17.27 Calcolare il potenziale della coppia MnO_2/Mn^{2+} in condizioni standard (a pH = 0 e a t = 25°C) conoscendo i seguenti dati:

MnO_4^-/MnO_2	$E° = 1{,}70$ V
MnO_4^-/Mn^{2+}	$E° = 1{,}51$ V

17.28 La raffinazione del rame è condotta elettroliticamente. Calcolare quante ore saranno necessarie per ottenere 1 kg di rame raffinato (partendo da una soluzione di $CuSO_4$ in cui si suppone che sia contenuta tutta la quantità necessaria di rame) utilizzando una corrente di 100,0 A.

17.29 Quando si aggiunge una soluzione di KI (incolore) ad una soluzione acida di $K_2Cr_2O_7$ (arancione) si osserva una variazione di colore dovuta alla formazione di Cr^{3+} e I_2. Scrivere la reazione bilanciata.

17.30 Una semicella con elettrodo di Zn immerso in una soluzione con $[Zn^{2+}]$ = 1 M a 25°C viene collegata ad una semicella con elettrodo ad idrogeno con p_{H2} = 1 atm in una soluzione a [H+] incognita. Sapendo che la f.e.m. della cella è 0,45 V, calcolare il pH della soluzione in cui è immerso l'elettrodo a idrogeno. ($E°_{Zn2+/Zn} = -0{,}76$V).

17.31 Calcolare la f.e.m. della seguente pila alla temperatura di 25°C:

$$Pt \,/\, \begin{matrix}[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}5\ M \\ [Cr^{3+}] = 0{,}1\ M\end{matrix} \,//\, \begin{matrix}[NH_4Cl] = 0{,}3\ M \\ [NH_4OH] = 0{,}2\ M\end{matrix} \,/\, Pt, H_2\ (p_{H_2} = 1\ atm)$$

$$p = p^\circ_{CHCl_3} \cdot X_{CHCl_3} + p^\circ_{CCl_4} \cdot X_{CCl_4}$$

17.32 Una cella elettrochimica è costituita da un elettrodo a idrogeno immerso in una soluzione acida e da un elettrodo di Ag immerso in una soluzione di nitrato di argento 0,05 M. La f.e.m. della cella è 0,82 V. Calcolare il pH della soluzione, sapendo che $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}8V$.

18 Il nucleo

Introduzione

In questo capitolo descriveremo le principali caratteristiche del nucleo atomico. Quanto è stato riportato precedentemente riguarda essenzialmente le proprietà degli elementi che dipendono dalla loro configurazione elettronica. Mediante la loro conoscenza è possibile la descrizione e la comprensione della materia e delle sue trasformazioni chimiche. La descrizione delle peculiarità del nucleo arricchisce la conoscenza del mondo microscopico, anche se non aggiunge nulla alla conoscenza delle reazioni chimiche tradizionali. Le reazioni in cui è coinvolto il nucleo appartengono ad una categoria diversa: è possibile infatti ottenere, tra i prodotti, elementi diversi da quelli di partenza.

Qualche cenno sulle proprietà del nucleo è stato fatto nei capitoli precedenti. Abbiamo visto che dalla conoscenza del numero di protoni di un elemento (uguale al numero di elettroni) si può risalire alla sua posizione nel sistema periodico. Attraverso la conoscenza dei numeri quantici, del principio di Pauli e della regola di Hund siamo stati in grado di costruire il sistema periodico e di prevedere le principali proprietà chimiche di quel dato elemento.

Un fenomeno importante che si ripete per tutti gli elementi ed è già stato illustrato nel caso del boro (vedi Capitolo 2,

Inserto 2.1) è quello per cui la somma delle masse degli elettroni, dei protoni e dei neutroni che costituiscono l'atomo non coincide mai con la sua massa reale. La massa dell'atomo è racchiusa, comunque, quasi interamente nel nucleo in quanto gli elettroni hanno una massa trascurabile rispetto ai protoni e ai neutroni. La differenza tra la massa calcolata teoricamente e la massa reale di ogni singolo elemento si chiama **difetto di massa**.

Per avere un'idea delle proprietà davvero peculiari del nucleo e delle difficoltà che si incontrano per penetrare nei suoi segreti, basti pensare che un "modello" esauriente del nucleo ancora non è stato formulato e che sia il protone che il neutrone (**nucleoni**) sono ulteriormente divisibili in particelle più piccole chiamate **quark**. Inoltre i protoni, che sono confinati in uno spazio molto piccolo (il diametro del nucleo è circa 10^{-12} cm!), pur possedendo cariche dello stesso segno, si attraggono anziché respingersi come le leggi della Fisica classica suggerirebbero.

In questo capitolo cercheremo di capire le ragioni della stabilità ed instabilità del nucleo, come i nucleoni siano tenuti assieme, come sia possibile ricavare energia dalla fissione e dalla fusione nucleare, e infine illustreremo qualche applicazione pratica della chimica nucleare.

18.1 Caratteristiche del nucleo: stabilità ed

instabilità nucleare

Il nucleo di un atomo è caratterizzato dal numero atomico Z (numero dei protoni) e dal numero di massa A (somma dei protoni e dei neutroni). Si definisce **nuclide** una particolare specie atomica con una composizione del nucleo ben determinata. Un nuclide è rappresentato con una notazione che consiste nel mettere in alto a sinistra del simbolo dell'elemento il numero di massa e in basso a sinistra il numero atomico:

$$^{A}_{Z}X$$

Tutti i nuclidi con il medesimo valore di Z sono **isotopi** dello stesso ele-12 14 mento (ad esempio $_{6}C$ e $_{6}C$), ma due nuclidi differenti hanno valori diversi di A e Z.

Sono noti circa duemila nuclidi stabili ed instabili. Al di sopra del numero atomico 83 (bismuto), tutti i nuclidi sono instabili (radioattivi) mentre i nuclidi più leggeri, con l'eccezione del tecnezio (numero atomico, Z = 43) e del promezio (numero atomico, Z = 61), sono prevalentemente stabili. Tutti i nuclei instabili subiscono trasformazioni nucleari che alla fine conducono a nuclidi stabili.

Se si riporta in un grafico il numero di neutroni sull'ordinata ed il numero di protoni sull'ascissa, si ottiene il diagramma illustrato dalla Figura 18.1 sul quale si può osservare che i nuclidi stabili si trovano in una banda di stabilità, che ha queste caratteristiche:

– fino all'incirca all'elemento con numero atomico 20 (Z = 20) sono caratterizzati dall'avere il rapporto neutroni/protoni (N/Z) uguale ad 1;

- al di sopra di questo numero, hanno rapporti N/Z che gradualmente aumentano fino al valore 1,5.

Una possibile spiegazione di questo andamento può essere la repulsione elettrostatica che si instaura tra i protoni: quando questi sono in numero relativamente piccolo, la repulsione coulombiana può essere attenuata da un numero di neutroni pari a quello dei protoni mentre, quando il numero di protoni aumenta, per ottenere una diminuzione della repulsione, occorre un numero di neutroni maggiore di quello dei protoni. In definitiva il rapporto N/Z gioca un ruolo importante nella stabilità–instabilità del nucleo.

Ma come sono tenuti assieme i protoni ed i neutroni nel nucleo o in altre parole qual è l'origine della forza nucleare a corto raggio o interazione forte? Nel 1935 un fisico giapponese, Y. Yukawa (1907), avanzò l'ipotesi che i nucleoni fossero tenuti assieme da particelle di scambio, chiamate **mesoni** π o **pioni**. Queste particelle furono scoperte sperimentalmente circa dieci anni dopo e si è trovato che ciascuna di esse ha una massa circa 270 volte più grande di quella dell'elettrone.

Sono noti tre tipi di pioni: uno positivo π^+, uno negativo π^-ed uno neutro π°. Le seguenti equazioni illustrano il ruolo dei pioni:

$$\begin{array}{lcl} \text{protone} & \longrightarrow & \text{neutrone} + \pi^+ \\ \text{neutrone} & \longrightarrow & \text{protone} + \pi^- \\ \text{neutrone 1} & \longrightarrow & \text{neutrone 2} + \pi^\circ \\ \text{protone 1} & \longrightarrow & \text{protone 2} + \pi^\circ \end{array}$$

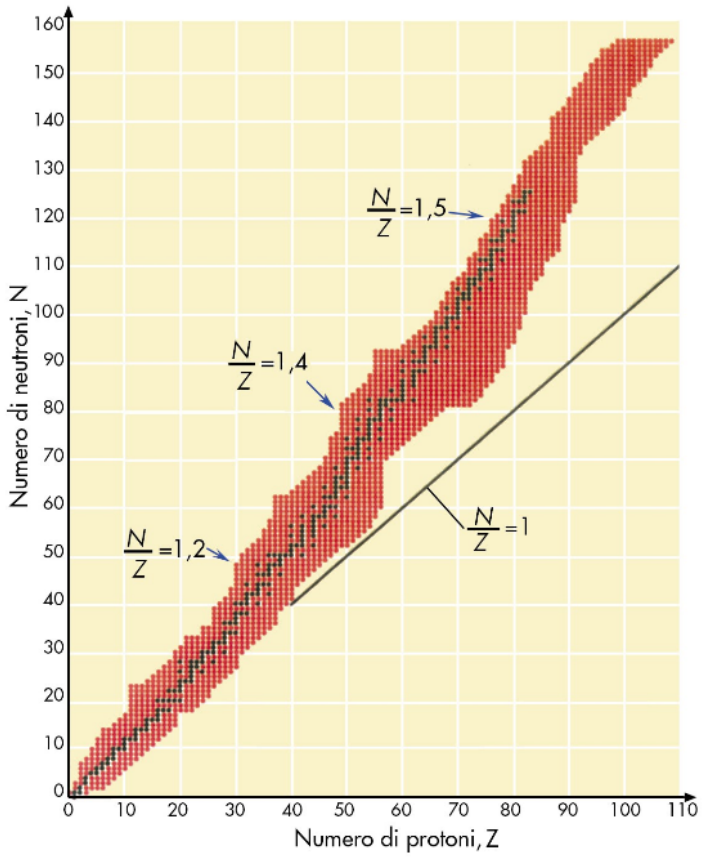


FIGURA 18.1 Numero di neutroni e protoni nei nuclei stabili (rappresentati da pallini).

Si può osservare che i protoni ed i neutroni possono essere tenuti assieme interagendo anche mediante il pione π^0. L'azione "legante" o di scambio dei pioni può essere considerata simile a quella svolta dagli elettroni in un legame covalente dove, con rapidi scambi, essi tengono uniti due atomi. È stato anche calcolato che il pione oscilla circa 10^{24} volte al secondo per tenere assieme i nucleoni.

Un criterio empirico per fare previsioni sulla stabilità dei nuclei si basa sulla cosiddetta **regola del pari e dispari**. Si è osservato infatti che dei 264 nuclidi stabili, 157 hanno numero pari di protoni e neutroni, 102 hanno un numero pari di protoni ed un numero dispari di neutroni (o viceversa) e solo 5 hanno numero

dispari di entrambe le particelle. I nuclei con numero di protoni e neutroni pari sono generalmente più stabili dei nuclei con numero di protoni e di neutroni pari–dispari o dispari–pari e quelli con composizione dispari–dispari sono instabili e rari in natura.
Una interpretazione di questo comportamento si basa sul fatto che le particelle nucleari, come gli elettroni, sono dotate di movimento di spin e che l'accoppiamento di spin opposti porta ad una situazione di minore energia e, quindi, di maggiore stabilità.
Se valgono anche per il nucleo le regole applicate agli elettroni, allora si comprende che: a) per i nuclei aventi un numero pari di entrambe le particelle non esistono particelle disaccoppiate; b) per i nuclei aventi particelle pari e dispari esiste per lo meno una particella non accoppiata; c) per i nuclei aventi entrambe le particelle in numero dispari esistono per lo meno due particelle non accoppiate. La conseguenza di questo è che il numero pari o dispari di protoni e di neutroni può essere considerato un fattore di stabilità.
Un altro criterio empirico per fare previsioni sulla stabilità dei nuclei è basato sui cosiddetti **numeri magici,** poiché si è osservato che i nuclei aventi particelle in numero di 2, 8, 20, 28, 50, 82 e 126 sono particolarmente stabili.
L'esistenza di questi numeri magici ha suggerito una ripartizione dei protoni e dei neutroni in una distribuzione a gusci, in analogia con il modello di riempimento degli elettroni negli atomi, che ha permesso di spiegare le configurazioni stabili dei gas nobili ed altre caratteristiche del sistema periodico.
Non esiste tuttavia un modello definitivo di riempimento del nucleo che spieghi tutte le caratteristiche del nucleo stesso e ciò

che è stato esposto precedentemente indica soltanto alcune delle cause della stabilità–instabilità.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

18.2 La radioattività

Pierre e Ma
(1859-1906) - (

Storicamente la scoperta del fenomeno della radioattività naturale o spontanea si colloca nel 1896 con le esperienze fatte da Becquerel (1852–1908) che casualmente notò l'annerimento di lastre fotografiche ben chiuse e protette nel loro contenitore, a contatto con un minerale fluorescente di uranio. Lo stesso fenomeno avveniva con altri minerali dell'uranio non fluorescenti e con lo stesso uranio metallico, e qualche anno dop (1859–1906) e Marie (1867–1934) Curie scoprirono un effetto si composti del torio. Quasi contemporaneamente, i coniugi Curie ri ad isolare in un minerale a base di uranio (la **pechblenda**) picc quantità di un elemento, chiamato "radio", risultato circa mille v "radioattivo" dell'uranio e ad individuare un altro elemento rad che fu isolato poco dopo e che fu chiamato polonio.

Come accennato nel paragrafo precedente, i nuclidi instabili su particolari trasformazioni (**trasmutazioni nucleari o deca radioattivi o emissioni radioattive**) e vengono generi chiamati **isotopi radioattivi** o **radionuclidi.** Duran trasformazioni, che vengono schematizzate mediante delle usualmente dette nucleari, si perviene a nuclidi più stabili e emesse particelle e/o radiazioni elettromagnetiche (a rigore, il **reazione nucleare** dovrebbe essere usato solo per le trasm indotte, cioè quelle in cui la radioattività si manifesta dopo collisio nucleo con altre particelle o altri nuclei).

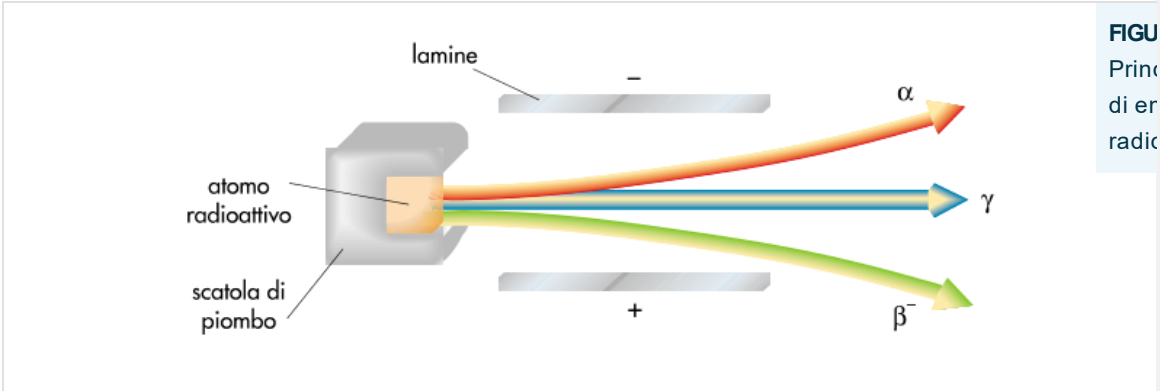
Sia nel caso delle trasmutazioni spontanee che in quell trasmutazioni indotte, perché una reazione nucleare sia bilan

somma dei numeri di massa dei reagenti deve essere u quella dei prodotti e lo stesso vale per i numeri atomici.

In Figura 18.2 vengono illustrati i più importanti tipi di deca possibili:

– **Decadimento** α. Consiste nell'emissione di particelle cariche positivamente ave circa un ordine di grandezza inferiore a quella della luce, **4** numero atomico 2 e nume 4. Le **particelle** $_2\alpha$ possono essere considerate nuclei di He dotati ciascuno di due cari (${}^{4}_{2}He^{2+}$). Tale decadimento produce un nuovo nucleo avente numero atomico mi unità e numero di massa minore di quattro unità, come è descritto dalla seguente reazi

$$^{210}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha$$



FIGU Prin di er radio

Il fatto che vengano emesse particelle α piuttosto che singoli ne protoni mette in evidenza che tali particelle sono molto st particelle α , essendo dotate di una energia cinetica elevata m velocità abbastanza bassa, non sono molto penetranti (vengono anche da urti contro molecole gassose) ma hanno un forte ionizzante.

– **Decadimento** β^-. Consiste nell'emissione di **elettroni**, che con ovvio sim-o bolis essere indicati come $_{-1}e$. Avendo una massa molto piccola e una velocità dell'ordi della luce, a parità di energia cinetica, hanno un potere penetrante elevato e un potere

minore delle particelle α. Il decadimento β^- produce un nuovo nucleo, avente numer uguale a quello del nucleo di partenza e numero atomico maggiore di una unità, come nella seguente reazione:

$$^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e$$

Il numero di massa non cambia perché la somma del numero dei p dei neutroni resta invariata, mentre il numero atomico aumenta p formazione dell'elettrone è dovuta alla seguente trasformazione:

$$\text{neutrone} \longrightarrow \text{protone} + \text{elettrone}$$

Se usiamo il simbolismo con il numero di massa e con il numero indicati in alto e in basso a sinistra, si può scrivere:

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{+1}p + {}^{0}_{-1}e$$

– **Decadimento** γ. Consiste nell'emissione di **raggi** γ che sono radiazioni elettroma frequenza elevatissima con una lunghezza d'onda variabile tra 1 e 10^{-3} Å. Tale em porta alla formazione di un nuovo nucleo poiché non si verifica variazione né di nume né di numero atomico. Dopo il decadimento, il nucleo che si forma ha un contenuto inferiore rispetto a quello del nucleo di partenza poiché il decadimento è dov assestamento di tale nucleo da uno stato eccitato ad uno di più bassa energia.

La seguente reazione:

$$^{80}_{35}Br^* \longrightarrow {}^{80}_{35}Br + \gamma$$

dove $^{80}_{35}Br^*$ è un nucleo eccitato, mostra un esempio di emissio parte di un nucleo con alto contenuto energetico. Occorre tener che i valori di energia dei raggi γ emessi sono valori ben definit l'energia del nucleo può assumere solo valori discreti.

Le emissioni γ hanno un potere penetrante notevolissimo e ries attraversare anche grandi spessori di piombo. Il decadimen accompagna spesso ad altri tipi di decadimento quali l'α o il β.

Vi sono altri tipi di decadimento quali il **decadimento** β^+ che nell'emissione di **positroni** e quello dovuto alla **cattura di e** orbitali da parte del nucleo**.**

Il positrone è un elettrone di carica positiva che può essere indica β^+ o o $_{+1}$ e. Esso si forma nella trasformazione di un proton neutrone secondo la reazione:

$$\text{protone} \longrightarrow \text{neutrone} + \beta^+$$

o schematicamente:

$$^{1}_{+1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e$$

Il decadimento mediante emissione di un positrone porta qu formazione di un nucleo avente lo stesso numero di massa ed un atomico inferiore di un'unità, rispetto al nucleo iniziale, come osservare, ad esempio, nella reazione:

$$^{210}_{84}Po \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}\alpha$$

Il positrone è l'antiparticella dell'elettrone, intendendo **antiparticella** ogni corpuscolo elementare che corrisponde ad u particelle ordinarie con cui ha in comune talune grandezze caratt (come ad esempio la massa e lo spin) ma differisce per altre, contrarie, come la carica e il momento magnetico intrinseco. particella e antiparticella si incontrano, avviene il fe dell'annichilazione che consiste nella completa scomparsa sia delle delle particelle che della loro massa con rilascio di

elettromagnetica. Il caso specifico dell'elettrone e del positrone è i
dalla seguente reazione:

$$ {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{+1}e \longrightarrow \text{energia} $$

in cui il rilascio di energia avviene sotto forma di raggi γ. In
fenomeno la carica si conserva perché il suo valore totale è zero
dopo l'annichilimento, mentre la massa si trasforma in energia se
relazione di Einstein, $E = mc^2$.
Il fenomeno della **cattura di elettroni** avviene quando un e
esterno viene catturato da parte del nucleo. Tale processo pc
formazione di un nucleo avente lo stesso numero di massa ma un
atomico inferiore di un'unità rispetto al nucleo iniziale. Il
catturato l'elettrone, si trasforma in un neutrone secondo q
illustrato nella seguente reazione in cui la for201 mazione dell'
accompagnata da emissione di raggi γ:

$$ {}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{201}_{79}Au + \gamma $$

Questa reazione sarebbe stata di molto interesse per gli alchimist
permette di trasformare il mercurio in oro! Ma, a parte il fatto
alchimisti non conoscevano e non potevano eseguire reazioni nu
velocità di trasformazione è cosi bassa da rendere la reazione di
utilità pratica.
L'identità di un nuclide prodotto mediante una trasmutazione
può essere facilmente ricavata dalla diminuzione del numero atom
numero di massa in seguito all'emissione di una o più p
Applicazioni numeriche sono riportate negli Esempi 18.1, 18.2, 18.3

ESEMPIO 18.1

Per emissione di una particella α si ottiene il nuclide $^{234}_{90}Th$. Determinare il numero d ed il numero atomico del nuclide di partenza e, servendosi della tavola periodica, indi di quale elemento si tratta.

Il nuclide di partenza ha numero di massa maggiore di quattro unità e numero maggiore di due unità rispetto a quello ottenuto. Osservando la tavola periodica, si osse l'elemento con Z = 92 è l'uranio, per cui il nuclide di partenza è l' $_{92}{}^{238}U$. La r nucleare può essere scritta come segue:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha$$

ESEMPIO 18.2

Per emissione di una particella β⁻ da un nuclide X si ottiene il nuclide $^{212}{}_{83}Bi$. A suc nuclide X è stato ottenuto per emissione di una particella α da un nuclide Y. Determ numero di massa ed il numero atomico dei nuclidi X e Y e, servendosi della tavola pe individuare gli elementi X e Y.

Per il nuclide X si ha:

$$^{212}_{82}X \longrightarrow {}^{212}_{83}Bi + {}^{0}_{-1}e$$

Osservando la tavola periodica, si osserva che l'elemento con Z = 82 è il piombo, p nuclide X è il $^{212}{}_{82}Pb$.

Per il nuclide Y si ha:

$$^{216}_{84}Y \longrightarrow {}^{212}_{82}Pb + {}^{4}_{2}\alpha$$

L'elemento con Z = 84 è il polonio, per cui il nuclide Y è il $_{84}{}^{216}Po$.

ESEMPIO 18.3

Date le seguenti reazioni:

$$a)\ {}^{195}_{78}Pt \longrightarrow {}^{195}_{79}Au$$

$$b)\ {}^{38}_{19}K \longrightarrow {}^{38}_{18}Ar$$

indicare quali processi nucleari avvengono.

Ricordando le caratteristiche delle particelle emesse, si può scrivere:

a) $${}^{195}_{78}\mathrm{Pt} \longrightarrow {}^{195}_{79}\mathrm{Au} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

cioè si ha emissione di un elettrone

b) $${}^{38}_{19}\mathrm{K} \longrightarrow {}^{38}_{18}\mathrm{Ar} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}$$

cioè si ha emissione di un positrone.

ESEMPIO 18.4

Completare le seguenti reazioni relative a nuclei che emettono determinate part servendosi della tavola periodica, indicare il nuclide finale:

a) ${}^{3}_{1}H$ *emette particelle* β^-*;*

b) ${}^{8}_{3}Li$ *emette prima particelle* β^- *e poi il nuclide formato emette particelle* α*;*

c) ${}^{7}_{4}\mathrm{Be}$ cattura elettroni;

d) ${}^{8}_{5}B$ *emette positroni.*

Ricordando le caratteristiche delle particelle emesse, si può scrivere:

a) $^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{3}_{2}A$

il nuclide $^{3}_{2}A$ è un isotopo dell'He e precisamente $^{3}_{2}He$;

b) $^{8}_{3}Li \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{8}_{4}A$

$^{8}_{4}A \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{4}_{2}B \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}\alpha$

il nuclide $^{8}_{4}A$ è un isotopo del Be, $^{8}_{4}Be$, che si trasforma alla fine completamente in par

c) $^{7}_{4}Be + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{7}_{3}A$

il nuclide $^{7}_{3}A$ è un isotopo del litio ($^{7}_{3}Li$);

d) $^{8}_{5}B \longrightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{8}_{4}A$

il nuclide $^{8}_{4}A$ è un isotopo del Be ($^{8}_{4}Be$).

18.3 Velocità delle disintegrazioni naturali

I nuclei radioattivi decadono con velocità diversa da sostanza a sostanza, ma **il numero di nuclei che si trasformano nell'unità di tempo è una frazione costante del numero totale di nuclei iniziali**. Le velocità delle particelle emesse ubbidiscono ad una legge del primo ordine che può essere scritta come segue:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

dove $-\frac{dN}{dt}$ è la **velocità di decadimento o disintegrazione**, λ è la costante di dt velocità del primo ordine detta **costante di decadimento** avente dimensione $(\text{tempo})^{-1}$ ed N è il numero dei nuclei. Il segno meno a primo membro è necesdN sario poiché la derivata $-\frac{dN}{dt}$ è negativa in quanto N diminuisce nel tempo.
Integrando tra il numero di particelle iniziali (N_0) al tempo $t_0 = 0$ ed il numero di particelle N al tempo t, si ottiene:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

che può essere scritta come:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

Se si sceglie un tempo particolare ($t_{1/2}$), per cui il numero di nuclei N diventa la metà di quello iniziale, $(N = \frac{N_0}{2})$ si può

scrivere:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C_a$$

Riordinando si ha:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2{,}303 \log 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{\lambda}$$

Quindi tramite un'espressione semplice, conoscendo il valore di λ, si può ottenere **la grandezza $t_{1/2}$**, che è chiamata **tempo di dimezzamento o di semitrasformazione.**
$t_{1/2}$ è una grandezza caratteristica dei nuclei radioattivi e indica il tempo necessario perché un certo numero di nuclei diventi la metà: è quindi un indice della "stabilità" dei nuclei radioattivi. Se per esempio abbiamo 1000 nuclei di un isotopo radioattivo, avente un tempo di dimezzamento di 1 h, ciò vuol dire che in un'ora il numero di nuclei disintegrati è 500, nella seconda ora 250, nella terza 125 e così via.
Un'altra grandezza usata è l'attività:

$$Hev = Ee$$

Essa è legata all'intensità del decadimento di una certa sostanza nella sua globalità. Al tempo t = 0 si avrà l'attività iniziale:

$$A_0 = \lambda N_0$$

TABELLA 18.1 Elenco di alcuni nuclei radioattivi col tipo di emissione e con i valori del tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$)

Nucleo	Tipo di emissione	Tempo di dimezzamento
Astato 216 ($^{216}_{85}At$)	α	$3 \cdot 10^{-4}$ secondi
Polonio 207 ($^{207}_{84}Po$)	α	5,7 ore
Polonio 210 ($^{210}_{84}Po$)	α	138,4 giorni
Uranio 234 ($^{234}_{92}U$)	α	$2,48 \cdot 10^{5}$ anni
Uranio 238 ($^{238}_{92}U$)	α	$4,50 \cdot 10^{9}$ anni
Bromo 80 ($^{80}_{35}Br$)	β^+	18 minuti
Piombo 214 ($^{214}_{82}Pb$)	β^-	26,8 minuti
Molibdeno 99 ($^{99}_{42}Mo$)	β^-	66 ore
Bismuto 210 ($^{210}_{83}Bi$)	β^-	5,0 giorni
Carbonio 14 ($^{14}_{6}C$)	β^-	$5,73 \cdot 10^{3}$ anni

La **vita media,** θ, invece, si calcola con un procedimento statistico simile a quello impiegato, per esempio, per calcolare la vita media degli individui appartenenti ad una popolazione.
Essa è data da:

$$\frac{K_{HI}}{[H_3O^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

dove i simboli hanno il significato visto prima.

Integrando questa espressione dopo avere sostituito N con $N_0e^{-\lambda t}$, si ottiene $\theta = 1/\lambda$. Confrontando il tempo di dimezzamento di diversi nuclidi possiamo osservare che esso varia in modo notevole, da decimillesimi di secondo a miliardi di anni, come è indicato nella Tabella 18.1 La conoscenza dei tempi di dimezzamento dei nuclei radioattivi di alcune sostanze non solo fornisce informazioni circa la “stabilità” dei nuclei stessi, ma può essere utilizzata, ad esempio, per datare reperti archeologici o

rocce. In particolare, per la datazione dei reperti archeologici si usa l'isotopo radioattivo $^{14}_{6}C$ che ha un tempo di dimezzamento di 5730 anni, mentre per la datazione delle rocce si usa l'isotopo $^{238}_{92}U$ il cui tempo di dimezzamento è di miliardi di anni. Illustriamo brevemente il metodo di **datazione col radiocarbonio**. Questo è basato sulla conoscenza del rapporto $^{14}_{6}C/^{14}_{6}C$ che è costante negli organismi viventi ma diminuisce negli organismi morti.

L'isotopo radioattivo si forma continuamente nell'alta atmosfera secondo questa reazione:

$$AB_{(s)} \rightleftarrows A^{+}_{(aq)} + B^{-}_{(aq)}$$

in cui atomi di azoto reagiscono con neutroni di alta energia provenienti dallo spazio. Questo isotopo del C si combina con l'ossigeno per formare $^{14}_{6}CO_2$, che è contenuto nell'ordinario biossido di carbonio. Il CO_2 è assorbito dagli organismi del mondo vegetale attraverso la fotosintesi e dagli organismi del mondo animale attraverso l'alimentazione. Quindi il rapporto $^{14}_{6}C/\ ^{12}_{6}C$ è costante negli organismi vegetali e animali ed è all'incirca uguale al valore anche esso costante

presente nell'atmosfera, finché questi organismi sono in vita. Quando essi cessano di vivere, l'assorbimento di CO_2 cessa e quindi il rapporto $^{14}_{6}C/\ ^{12}_{6}C$ tende a diminuire poiché il $^{12}_{6}C$ è molto stabile mentre il $^{14}_{6}C$ decade secondo questa reazione:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$

Determinando il contenuto del $^{14}_{6}C$ nel reperto archeologico (vegetale o animale) è possibile ricavare la data dello stesso (più precisamente la data della sua morte). Con questo metodo si possono datare reperti antichi anche di 10.000–20.000 anni.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

18.4 Caratteristiche energetiche del nucleo

Per valutare l'energia impegnata in processi come la formazione "teorica" di un atomo, occorre ricorrere alla ben nota equazione di Einstein, $E = mc^2$, dove E rappresenta l'energia di un atomo di massa m e c è la velocità della luce nel vuoto ($3 \cdot 10^8$ m/s). Rifacciamo un calcolo simile a quello eseguito nel Capitolo 2 per l'atomo di boro, considerando la formazione di un atomo di He, che contiene 2 protoni, 2 neutroni e 2 elettroni ed il cui peso atomico è 4,0026 uma. Ricordando i valori in uma di protone, di neutrone e di elettrone (vedi Capitolo 2, Paragrafo 2.1 e Tabella 2.1), si ricava che la massa teorica dell'He, così formato, è 4,0329 uma e pertanto il **difetto di massa** è:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Trasformiamo questo difetto di massa in energia, come segue:

$$E = (0{,}0303 \text{ uma})\ (1{,}66 \cdot 10^{-27} \text{ kg/uma})\ (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 4{,}53 \cdot 10^{-12} \text{ J}$$

Il valore ottenuto si riferisce ad un atomo di He, cioè a quattro particelle nucleari e rappresenta quindi l'**energia di legame** tra i quattro nucleoni. Per valutare l'energia coinvolta nella formazione di una mole di atomi di He, che pesa 4 g, avremo:

$$\text{Energia/mole} = (6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ atomi/mol})\ (4{,}53 \cdot 10^{-12} \text{ J/atomi})$$
$$= 2{,}73 \cdot 10^{12} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

che corrispondono a:

$$\frac{2{,}73 \cdot 10^{12}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{4{,}18\ \mathrm{J \cdot cal^{-1}}} = 6{,}53 \cdot 10^{11}\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}} = 6{,}53 \cdot 10^{8}\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$$

Per 4 g di He si producono quindi centinaia di milioni di kcal mentre nelle reazioni chimiche ordinarie l'energia coinvolta è di poche centinaia di kcal • mol^{-1}!

Più che l'energia totale di legame tra nucleoni è significativa l'**energia media per nucleone** che si ottiene dividendo l'energia totale per il numero di nucleoni costituenti il nucleo, cioè per il numero di massa A:

$$\text{Energia/nucleone} = \frac{4{,}53 \cdot 10^{-12}}{4} = 1{,}13 \cdot 10^{-12}\ \text{J/nucleone}$$

I fisici ed i chimici nucleari usano spesso come unità energetica **l'elettronvolt (eV)**, che è definito come l'energia acquistata da un elettrone sottoposto ad una differenza di potenziale di 1 V. Tenendo conto che 1 eV è uguale a $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ J, si può calcolare l'energia/nucleone per l'He in MeV.

Poiché 1 MeV = 10^{6} eV = $1{,}6 \cdot 10^{-13}$ J, si ottiene:

$$\text{Energia/nucleone} = \frac{1{,}13 \cdot 10^{-12}\ \text{J/nucleone}}{1{,}6 \cdot 10^{-13}\ \text{J/MeV}} = 7{,}1\ \text{MeV/nucleone}$$

Calcoli simili sono stati fatti per tutti gli elementi e sono stati ottenuti i relativi valori di energia/nucleone.

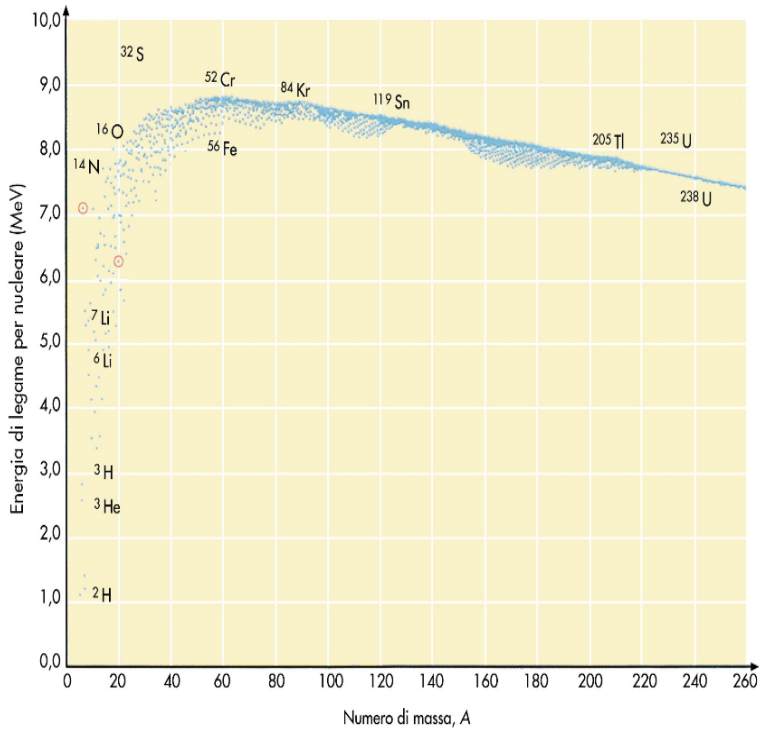


FIGURA 18.3 Dipendenza dell'energia di legame per nucleone dal numero di massa. Sono mostrati un totale di 2212 nuclidi, di cui 264 sono stabili. La maggiore stabilità nucleare si ha nelle

Se questi valori vengono diagrammati in funzione del numero di massa si ottiene l'andamento descritto nella Figura 18.3.

Come si può notare l'energia/nucleone aumenta per gli elementi più leggeri fino ad un massimo attorno a 60–100 e poi diminuisce per gli elementi più pesanti. Si osservi che il significato da attribuire alla grandezza energia/nucleone è quello di energia legante, cioè l'energia necessaria per scindere il nucleo nei singoli nucleoni o quella che si libererebbe nella formazione del nucleo. Più alto è il suo valore, maggiore è la forza legante fra nucleoni e maggiore è la stabilità del nucleo. Ne discende, pertanto, che i nuclei aventi numeri di massa attorno a 60–100 sono tra i più stabili ed i neutroni possono essere considerati una specie di "colla nucleare".

Le forze nucleari sono **forze a corto raggio**, cioè ciascun nucleone esercita forze attrattive soltanto sui nucleoni più vicini.

La Figura 18.1 fa vedere chiaramente la necessità di un numero crescente di neutroni rispetto al numero di protoni perché il nucleo sia stabile. Ciò si può attribuire al fatto che aumentando la dimensione del nucleo, la forza attrattiva a corto raggio dovuta al neutrone diventa meno efficace.

ESEMPIO 18.5

Calcolare l'equivalente in energia, espressa in MeV, dell'uma.

Ricordando che l'uma è equivalente a $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg, applicando l'equazione di Einstein, si ha:

$$E = (1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg})\ (3{,}00 \cdot 10^{8}\ \text{m/s})^2 = (1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg})\ \ (9{,}00 \cdot 10^{16}\ \text{m}^2/\text{s}^2) = \ 14{,}9 \cdot 10^{-11}\ \text{J}.$$

Ricordando inoltre i fattori di conversione tra Joule ed eV, si può scrivere:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96.485 \cdot 1{,}1 = -\,2{,}1 \cdot 10^5\ \text{J}$$

da cui $x = 9{,}31 \cdot 10^8$ eV $= 931 \cdot 10^6$ eV $= 931$ MeV.
Una uma corrisponde quindi a 931 MeV.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

18.5 Energia di fissione e di fusione

Da quanto si è visto precedentemente, dal nucleo si può sprigionare una quantità enorme di energia, che può essere sfruttata sia a fini benefici che distruttivi.

Nella Figura 18.3 è stato mostrato l'andamento della grandezza energia/nucleone in funzione del numero di massa. Da questo andamento ci si può rendere conto che i nuclei più grandi possono scindersi in frammenti dando origine a nuclei con numero di massa più basso e quindi più stabili: tale processo si chiama **fissione**. Allo scopo di raggiungere una maggiore stabilità, invece, i nuclei più leggeri possono unirsi dando origine a nuclei più pesanti mediante un processo che si chiama **fusione**. In entrambi i casi si produce energia, cioè questi processi sono esotermici.

Fissione e fusione non hanno importanza solo da un punto di vista scientifico, poiché come tutti i processi da cui si può ottenere energia rivestono un interesse applicativo enorme.

I primi passi del processo di fissione sono dovuti ad E. Fermi (1901–1954) e ai suoi colleghi di Roma subito dopo la scoperta nel 1932 del neutrone da parte di J. Chadwick (1891–1974). L'idea era quella di ottenere elementi radioattivi per bombardamento con neutroni, come illustrato dalla seguente reazione "teorica":

$$N_{E_a}/N_t = g \bullet e^{-E_a/RT}$$

poiché si pensava che il neutrone, non possedendo carica elettrica, potesse più facilmente collidere con il nucleo senza dover vincere

alcuna forza di natura elettrostatica. Tale idea si rivelò esatta e infatti successivamente sono stati ottenuti in questo modo vari nuclidi radioattivi in particolari condizioni.
Alla fine del 1938, Hahn e Strassman, a Berlino, dimostrarono però che l'i236 sotopo $_{92}U$ è instabile e si scinde in nuclei più piccoli (fissione) liberando una quantità enorme di energia e un numero di neutroni maggiore di quello necessario per l'innesco della fissione stessa.
Tale fenomeno può essere schematizzato con la seguente reazione:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow (^{236}_{92}U) \longrightarrow ^{94}_{36}Kr + ^{139}_{56}Ba + 3\ ^{1}_{0}n + \text{energia}$$

anche se bisogna tenere presente che questo non è il solo tipo di fissione 235 dell' $_{92}U$ poiché sono stati osservati come prodotti della reazione molti altri tipi di nuclidi.
Per ogni atto elementare di fissione, cioè per ogni nucleo fissionato, si rendono liberi due o tre neutroni[1], in media 2,5, per cui l'equazione generale per la 235 fissione di $_{92}U$ è la seguente:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow X + Y + 2{,}5\ ^{1}_{0}n + \text{energia}$$

dove al posto di X si avranno nuclidi con numeri di massa compresi tra 85 e 110 e al posto di Y nuclidi con numero di massa compreso tra 125 e 150. L'energia liberata in seguito alla fissione è per circa l'85% sotto forma di energia cinetica dei frammenti e per il resto risulta distribuita tra emissioni γ, emissioni β ed energia dei neutroni emessi.
In Figura 18.4 viene riportata la percentuale di formazione di tali nuclidi in funzione del loro numero di massa, A.

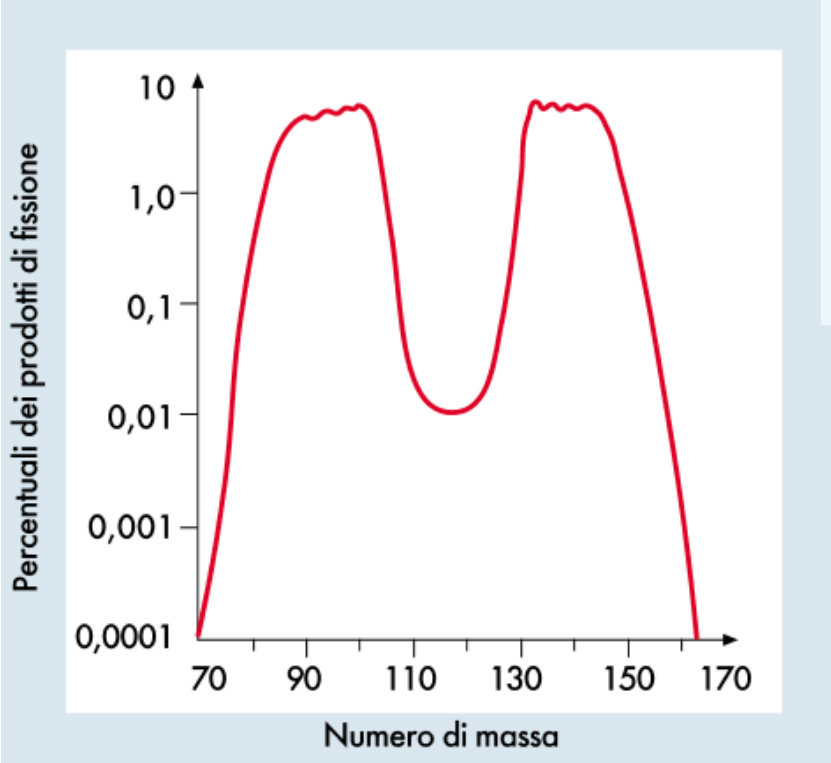


FIGURA 18.4 Curva di distribuzione delle masse dei prodotti di fissione dell' $^{235}_{92}U$.

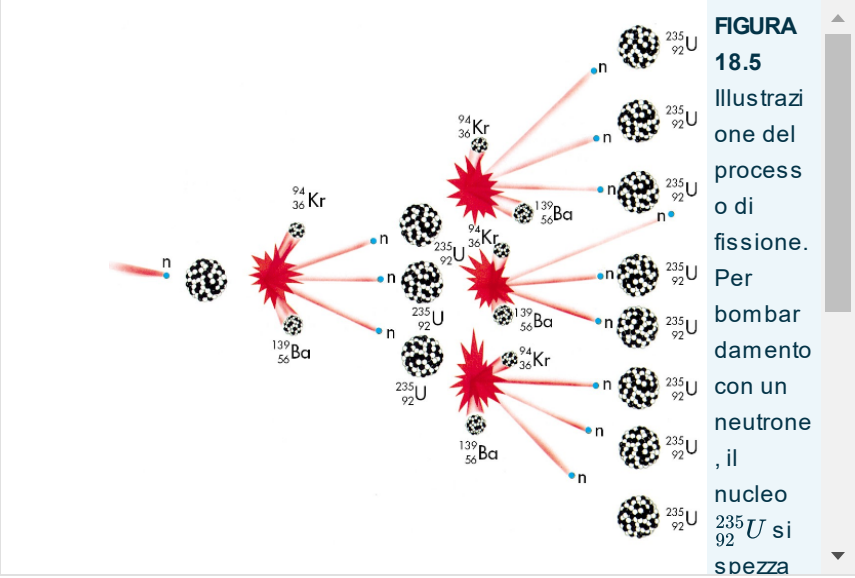


FIGURA 18.5 Illustrazione del processo di fissione. Per bombardamento con un neutrone, il nucleo $^{235}_{92}U$ si spezza

1 Bisogna notare che i neutroni che innescano la reazione di fissione sono soltanto quelli cosidetti "lenti" (~2000 m • s^{-1}).

Alcune considerazioni possono essere fatte osservando le reazioni di fissione riportate sopra:

– Una enorme quantità di energia si libera durante la fissione, a causa della diminuzione di massa in seguito alla formazione dei prodotti di fissione. In particolare, nella fissione di un grammo di $^{235}_{92}U$ si sviluppano all'incirca 8,5 • 10^{10} J corrispondenti a circa 20 milioni di kcal.

– La reazione è innescata da un neutrone, mentre durante il processo se ne liberano mediamente 2,5. Questi tipi di reazione, che si autoalimentano (si autosostengono), si chiamano reazioni a catena. La Figura 18.5 illustra questo processo nel caso di un atto di fissione che produce tre neutroni.

La **reazione a catena** può avvenire in maniera controllata o meno a seconda del rapporto tra neutroni prodotti e massa dell'isotopo $^{235}_{92}U$. Il **controllo** della velocità del processo si può ottenere introducendo nella massa di materiale fissile degli adatti assorbitori di neutroni, come ad esempio delle sbarre di cadmio. Se un neutrone prodotto "fissa" (cioè spezza) un solo altro nucleo, allora il processo si autoalimenta e la massa del materiale fissile è detta **critica**: in tale caso l'energia emessa può essere controllata e quindi utilizzata come ad esempio nelle **pile atomiche** (la prima fu costruita a Chicago da Fermi nel 1942) o nelle **centrali nucleari**. Nelle centrali nucleari l'energia prodotta sotto forma di calore viene sfruttata trasformando dell'acqua in vapore che aziona delle opportune turbine per la produzione di energia elettrica. Tale energia viene utilizzata come nelle centrali elettriche convenzionali che bruciano carbone o altri combustibili fossili, anche se il processo mediante il quale essa si ottiene è completamente diverso.

Se la massa di materiale fissile è al di sotto di quella critica, cioè se i neutroni prodotti sono in numero minore di quelli assorbiti (ogni evento nucleare produce meno di un neutrone), allora si ha

una reazione che non si autoalimenta, la massa è detta **subcritica** ed il processo si estingue.
Se al contrario la massa è al di sopra di quella critica, cioè se si verifica una produzione di neutroni maggiore di quelli che possono essere assorbiti (ogni evento nucleare produce più di un neutrone), allora si ha un processo non controllato e la massa si chiama **supercritica**. La velocità di reazione, in questo ultimo caso, aumenta moltissimo ed il processo diventa rapidamente esplosivo: è ciò che avviene nella bomba atomica. Molto sinteticamente la **bomba atomica** è formata da due masse subcritiche, che con dispositivi particolari vengono poste insieme per produrre un sistema a massa supercritica. Si fa avvenire, quindi, una reazione nucleare con effetti distruttivi non soltanto per l'enorme quantità di energia che si libera in modo totalmente incontrollabile, ma anche per le conseguenze terribili che si hanno su tutti gli organismi viventi sottoposti alle radiazioni emesse.
Per quanto riguarda le **centrali nucleari** (vedi Figure 18.6 e 18.7) vi sono state e vi sono accanite discussioni politico–scientifiche circa l'opportunità o meno di costruirle. Tali discussioni sono diventate sempre più accese dopo gli incidenti di Three Mile Island in USA nel 1979, di Chernobyl in Ucraina nel 1986 e di Fukushima in Giappone nel 2011. Alcuni stati, tra cui l'Italia, hanno nella loro legislazione il divieto di costruire centrali nucleari sul loro territorio. Il problema non è comunque risolvibile a livello di singoli paesi poiché è illusorio credere di essere esenti da pericoli quando, ad esempio, ai propri confini vengono costruite ed utilizzate centrali nucleari. Inoltre le catastrofi naturali spesso fanno sì che anche i più sofisticati sistemi di sicurezza e di controllo degli impianti falliscano. La

reazione di fissione, come già accennato, produce come prodotti anche sostanze radioattive con tempi lunghissimi di dimezzamento. Questo significa che nelle centrali nucleari si formano e si accumulano **scorie radioattive** per le quali si pone il problema tecnico non risolto della loro eliminazione. La tecnologia moderna ha sviluppato delle nuove centrali nucleari dove vengono utilizzati i cosiddetti **reattori autofertilizzanti o veloci**. In tali reattori è possibile trasformare l'isotopo $^{238}_{92}U$ nell'isotopo fissile $^{239}_{94}Pu$ che può essere utilizzato in maniera simile all' $^{235}_{92}U$ che costituisce solo circa lo 0,7% dell'uranio naturale e per il cui ottenimento sono necessarie costose procedure di separazione. In questi reattori sono utilizzati i neutroni veloci che provengono dalla reazione di fissione senza bisogno di rallentarli. Tuttavia sono ancora molti i problemi tecnici e politici da risolvere perché l'utilizzazione di tali centrali si diffonda.

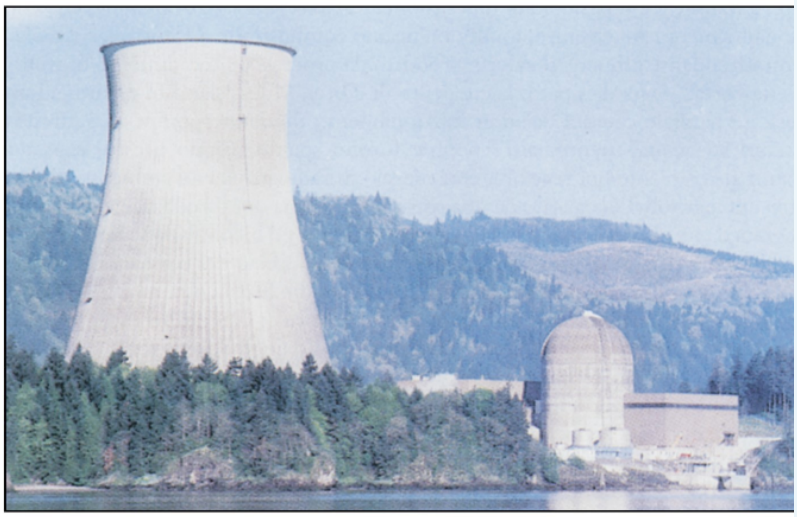


FIGURA 18.6 Una centrale nucleare. La grossa costruzione a sinistra è la torre di raffreddamento; il reattore si trova nel piccolo edificio con tetto a cupola, a

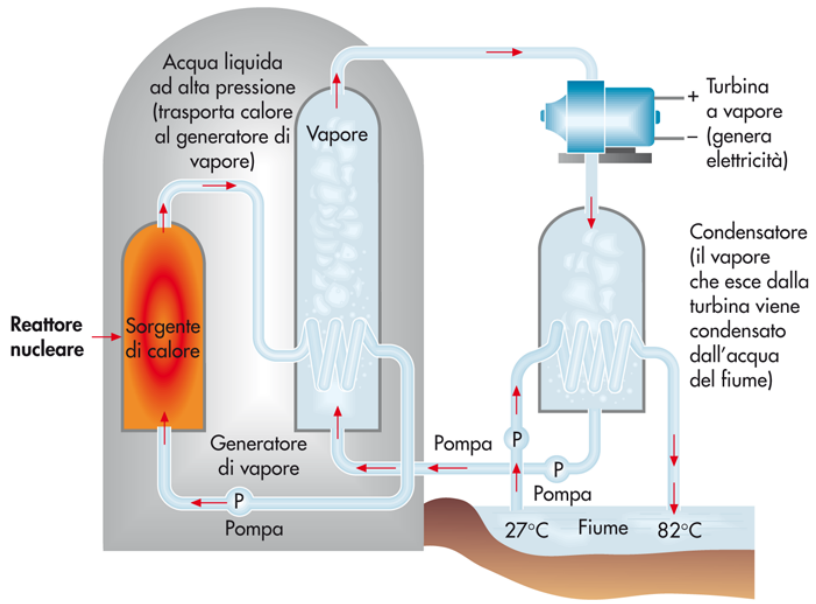


FIGURA 18.7 Schema di un reattore nucleare ad acqua pressurizzata.

Vediamo ora le caratteristiche principali del processo di **fusione** che consiste, come abbiamo detto, nella formazione di un nuovo nucleo dalla unione di due nuclei più leggeri. Le seguenti reazioni sono esempi di reazioni di fusione:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \cdot \left(\frac{n_D}{V}\right)^d (RT)^c \cdot (RT)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^b (RT)^a \cdot (RT)^b}$$

Questi tipi di reazione avvengono nel Sole e nelle altre stelle. La formazione di un nucleo più stabile (per esempio l'He) da nuclidi più leggeri e meno stabili (come per esempio gli isotopi dell'idrogeno) è accompagnata da una emissione di energia maggiore di quella che si produce nella fissione di nuclei pesanti.
L'ultima delle reazioni precedenti è la più studiata ai fini dell'applicazione della fusione. Essa consiste nella formazione di

un nucleo di He a partire da due 2 3 isotopi dell'idrogeno, l'isotopo $_1$H chiamato deuterio (D), e l'isotopo $_1$H, chiamato trizio (T). La reazione può anche essere scritta come segue:

$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + \text{energia}$$

Affinché i due isotopi reagiscano, devono essere presenti sotto forma di **plasma**, cioè di gas ionizzato costituito da nuclei ed elettroni liberi. Il plasma è formato ad altissime temperature e viene spesso classificato come un quarto stato
di aggregazione della materia per il suo comportamento sostanzialmente diverso da quello degli altri tre stati. Sono necessarie temperature di decine di milioni di gradi perché i nucleoni abbiano energia cinetica talmente elevata da poter vincere le forze di repulsione che si manifestano quando particelle cariche positivamente sono introdotte in uno spazio piccolissimo come il nucleo (10^{-12} cm), anche esso carico positivamente. I calcoli mostrano però che, nonostante la grande quantità di energia consumata per raggiungere tale elevatissima temperatura, quando avviene la fusione nucleare si ha un rilascio di energia maggiore.
Da quanto detto sopra si possono intuire alcune delle difficoltà tecniche a cui si va incontro per la realizzazione della fusione. Oltre, infatti, alla difficoltà di ottenere il plasma a temperature elevatissime, occorre confinarlo per un tempo sufficientemente lungo perché il processo avvenga, e ciò può essere realizzato tramite l'applicazione di fortissimi campi magnetici.
La fusione incontrollata si può realizzare nella bomba ad idrogeno o termonucleare. In questo caso l'enorme quantità di energia necessaria per la fusione si ottiene dall'esplosione di una bomba

atomica di fissione: si dice paradossalmente che quest'ultima serve da "fiammifero" per l'innesco della bomba termonucleare.
Rispetto alla fissione, il processo di fusione ha in linea di principio parecchi vantaggi:

– la reazione di fusione non produce sostanze radioattive e pertanto il problema delle scorie radioattive non esiste;

– la disponibilità di combustibile per la fissione è limitata e controllata da poche nazioni con tutte le implicazioni politiche del caso;

– il combustibile per la fusione (il deuterio in particolare) è facilmente ottenibile dall'acqua di mare e pertanto è disponibile in quantità illimitata per tutti i paesi. Il trizio, però, è un isotopo radioattivo dell'idrogeno poco abbondante ed approfondite ricerche sono in corso per sostituirlo con combustibili più disponibili e più facilmente ottenibili.

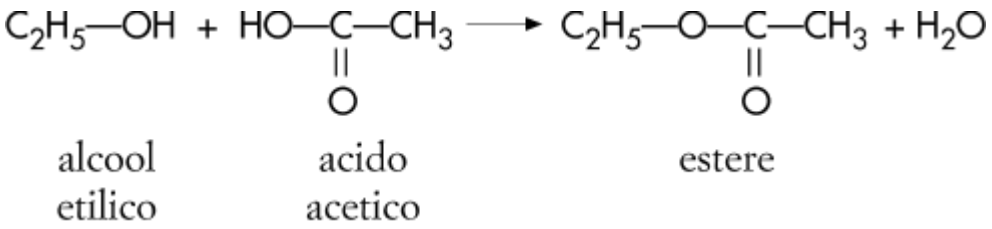
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

18.6 Applicazioni degli isotopi radioattivi

Il caso già descritto della datazione di reperti archeologici con il ${}^{14}_{6}C$ è solo un esempio delle molteplici applicazioni degli isotopi radioattivi, alcune delle quali sono riportate in seguito.

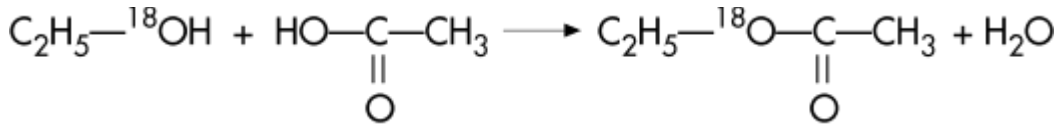
Determinazione di meccanismi di reazione

Una reazione chimica è definita quando sono noti i suoi parametri termodinamici e cinetici, ma per la determinazione di questi ultimi è necessaria la conoscenza dei dettagli del meccanismo di reazione. Per esempio, nella reazione tra un acido organico e un alcool con formazione di un estere e di acqua secondo il seguente schema:

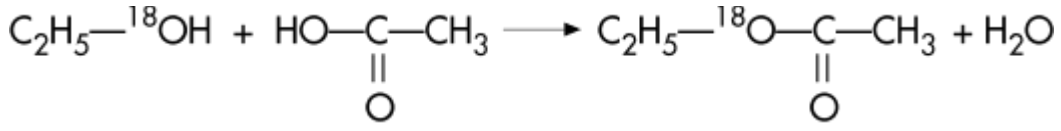


quale gruppo –OH è impegnato nella formazione dell'estere? Quello appartenente all'alcool o quello appartenente all'acido?
Si può rispondere a questa domanda facendo uso dell'alcool o dell'acido "marcati" con l'isotopo radioattivo ${}^{18}_{8}O$. Marcare una molecola significa sostituire un atomo non radioattivo di uno degli elementi costituenti la molecola con un suo isotopo radioattivo che può essere facilmente rivelato dagli strumenti. In

questo modo si potranno distinguere atomi uguali della stessa molecola, impegnati in legami di natura diversa, senza che il comportamento chimico della molecola cambi.
Se si usa l'alcool marcato, si osserva sperimentalmente che dopo la reazione, tutto l'ossigeno radioattivo si trova nella molecola dell'estere, in accordo con quanto descritto dalla seguente reazione:



Se al contrario si usa l'acido marcato, si osserva sperimentalmente che tutto l'ossigeno radioattivo si trova nell'acqua:



Da queste osservazioni, si deduce che il gruppo –OH impegnato nella formazione dell'estere è quello dell'alcool.
Molti meccanismi di reazione sono stati rivelati dall'uso di isotopi radioattivi. Per esempio, il ruolo del carbonio nel complesso processo della fotosintesi può essere scritto globalmente come segue:

$$[C_2H_4] = (1-\alpha)M;\ \ [H_2] = \alpha M;\ \ [C_2H_2] = \alpha M$$

Questa reazione avviene attraverso vari stadi elementari che portano alla formazione di molecole organiche sempre più complesse. Per seguire questi stadi, si fa in modo che le piante assorbano il biossido di carbonio, CO_2, "marcato" con l'isotopo radioattivo $^{14}_{6}C$. A vari intervalli di tempo, durante il loro sviluppo,

le varie componenti cellulari delle piante vengono separate e vengono individuate le molecole organiche in cui il ${}^{14}_{6}C$ è presente. In questo modo si determinano le varie sequenze di atomi e gruppi coinvolti nella fotosintesi.

Applicazioni analitiche

In chimica si incontra spesso il problema di determinare tracce di elementi o composti in miscele complesse. In questi casi si può applicare la cosiddetta tecnica dell'**attivazione neutronica**.
Essa consiste nel bombardare la miscela con neutroni. Questi vengono assorbiti dai nuclei degli elementi presenti nella miscela che diventano emettitori γ, come illustrato nella seguente reazione:

$$ {}^{A}_{Z}X + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{(A+1)}_{Z}X^{*} \longrightarrow {}^{(A+1)}_{Z}X + \gamma $$

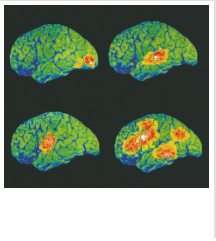
dove ${}^{1)}_{(A+z}X^{*}$ rappresenta un nucleo eccitato.

La **frequenza** delle emissioni γ è caratteristica di ogni singolo nucleo. Dalla misura della **intensità** delle varie emissioni è quindi possibile ricavare la concentrazione di elementi presenti anche in piccolissime quantità perché la sensibilità del metodo arriva a valori dell'ordine di 10^{-9} percento. Questo metodo analitico non è distruttivo poiché non viene modificata l'identità chimica degli elementi, il cui numero atomico resta invariato.
Un'altra applicazione degli isotopi radioattivi è la cosiddetta **diluizione isotopica.**
Immaginiamo di avere una miscela complessa per la quale è difficile separare i componenti e conoscerne la quantità relativa. Il metodo della diluizione isotopica permette di determinare la

quantità di uno dei componenti con la procedura seguente: si aggiunge alla miscela, mescolando accuratamente, una piccola quantità del componente da analizzare contenente una percentuale nota di specie radioattive nella sua molecola. Successivamente tale componente viene isolato dalla miscela mediante un metodo che porti non ad una separazione quantitativa ma all'ottenimento di una sua frazione, la più pura possibile. Tale frazione conterrà evidentemente sia una quantità di componente già presente nella miscela di partenza, sia una quantità di componente aggiunto. Si misura, quindi, **l'attività specifica** (disintegrazioni radioattive per secondo e per grammo di sostanza) della frazione così ottenuta e si confronta tale attività con quella del componente aggiunto. Se esse sono uguali, si conclude che quel componente è assente nella miscela originale, se viceversa l'attività specifica risulta la metà di quella del componente aggiunto, allora la quantità del componente in questione è esattamente la stessa di quella aggiunta. Se l'attività trovata è un decimo di quella del campione aggiunto, la quantità del componente da determinare è nove volte la quantità aggiunta e così via.

Il componente da determinare può essere anch'esso radioattivo: in tal caso è importante conoscere esattamente l'attività specifica del componente nella frazione aggiunta e nella miscela iniziale.

Applicazioni in medicina



Un altro esempio importante dell'applicazione della radioattività si ha in medicina: lo iodio 131 è usato come **tracciante radioattivo**, ad esempio nella localizzazione dei tumori. L'albumina

consumata in modo anomalo dalle cellule malate può essere marcata con iodio e seguita con uno scintillometro.

FIGURA 18.8 Tomografia ad emissione positronica (PET) del cervello.

Altri nuclidi sono stati utilizzati nella cura dei tumori perché le radiazioni ad alta energia da essi emessi sono utilizzate per distruggere le cellule malate o per arrestarne lo sviluppo. Per molti anni è stato usato il radio per la cura del cancro; attualmente si usa un isotopo radioattivo del Co, il $^{60}_{27}Co$, che è più economico del radio e che emette radiazioni più forti.

Recentemente è stata messa a punto la **tomografia ad emissione positronica** (PET), una tecnica diagnostica di eccellenza per la localizzazione dei tumori e nello studio delle patologie cerebrali (vedi Figura 18.8). Questa tecnica consiste nella somministrazione al paziente di una dose di glucosio ($C_6H_{12}O_6$), marcato 11 ad esempio con $_6C$, emettitore di positroni. Il glucosio viene assorbito e seguendo l'emissione positronica è possibile ricavare informazioni circa il suo metabolismo nei pazienti sani e ammalati. Si è scoperto, per esempio, che i pazienti schizofrenici metabolizzano circa il 20% del glucosio metabolizzato da un paziente sano.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

18.7 Misura della radioattività

Fra gli strumenti usati per la misura della radioattività, molto noto è il contatore Geiger–Muller che è detto a **ionizzazione** e consiste di un cilindro metallico contenente un gas e due elettrodi tra i quali viene applicata una differenza di potenziale. Le radiazioni, ionizzando il gas, producono ioni ed elettroni che danno origine ad un flusso di corrente che viene amplificata tramite un circuito esterno ed inviata ad un altoparlante che emette un caratteristico ticchettio.

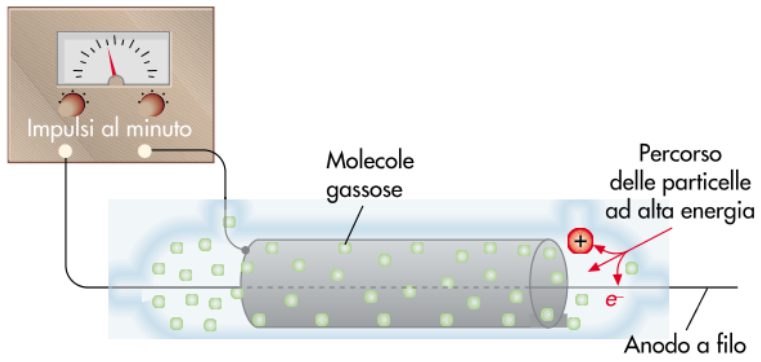


FIGURA 18.9 Schema di contatore Geiger-Muller.

Altri tipi di contatori, più usati in tempi recenti, sono quelli a **scintillazione** che sono basati sulla eccitazione di opportuni materiali da parte delle radiazioni incidenti. L'eccitazione provoca una emissione di radiazioni di fluorescenza che vengono raccolte ed analizzate.

L'attività di una sostanza radioattiva viene usualmente misurata in **curie** (Ci). La quantità di radiazioni pari a 1 Ci, che corrisponde

a 3,7 • 10^{10} disintegrazioni al secondo, è molto elevata e quindi si usano spesso i sottomultipli, milli e micro curie (mCi, μCi).
Un'altra unità corrente è il **bequerel** (Bq) corrispondente a 1 disintegrazione al secondo. Bisogna comunque ricordare che spesso si fa riferimento ad una quantità di radiazioni assorbite in relazione alla massa del corpo assorbente, e per questo scopo si usa il cosiddetto **rad** (1 rad corrisponde ad una energia assorbita pari a 10^{-2} J per kg di corpo assorbente) o il **gray** (Gy), che equivale a 1 J per kg di corpo assorbente. Per valutare, però, la nocività di una certa dose di radiazioni, occorre tenere in considerazione sia il tipo di radiazioni sia il tempo in cui tali radiazioni sono state assorbite. Il fattore Q normalizza le dosi assorbite per i diversi tipi di radiazione: Q = 1 per raggi γ ed elettroni veloci, 10 per neutroni, 20 per particelle α.
Il **sievert** (Sv) è uguale a 1 Gy • Q. Per persone normali la dose permessa è 1 mSv per anno; per lavoratori esposti la dose non deve superare 20 mSv per anno.

Esercizi e Quesiti

18.1 Spiegare quali sono le cause principali della stabilità–instabilità del nucleo.

18.2 Il peso atomico del nuclide $^{56}_{26}Fe$ è 55,921 uma. Calcolare: a) l'energia in eV richiesta per formare un atomo di Fe dai necessari elettroni, protoni e neutroni e b) l'energia in eV per nucleone.

18.3 L'energia/nucleone per l'elemento Co (Z = 27) è dell'ordine di 9 MeV. Dire se l'energia/nucleone del Mg (Z = 21) è maggiore o minore di quella relativa al Co.

18.4 Indicare quali sono le principali emissioni dei nuclei radioattivi e la loro natura.

18.5 Per emissione di una particella β^- da parte di un nucleo X si ottiene il nuclide $^{214}_{84}Po$. Servendosi della tavola periodica, individuare l'elemento X.

18.6 Il nuclide radioattivo $^{210}_{84}Po$ emette particelle α. Indicare il numero atomico ed il numero di massa del nuclide X formato.

18.7 Osservando la seguente reazione nucleare $^{195}_{78}Pt \rightarrow {}^{195}_{79}Au$, dire quale tipo di emissione avviene.

18.8 Il nuclide radioattivo $^{8}_{3}Li$ emette particelle β^-ed il nucleo X ottenuto, anch'esso radioattivo, emette particelle α producendo il nuclide stabile Y. Scrivere le reazioni nucleari ed individuare l'elemento Y, servendosi della tavola periodica.

18.9 Definire i processi di fissione e di fusione.

18.10 Definire: a) reazione a catena; b) massa critica.

18.11 La vita media del polonio $^{210}_{84}Po$ è 138,4 giorni. Calcolare la quantità residua di $^{210}_{84}Po$ dopo 21,0 giorni sapendo che questo nuclide si disintegra emettendo particelle α.

18.12 La vita media del $^{239}_{94}Pu$ è 24400 anni. Calcolare il tempo necessario perchè un campione di questo nuclide si disintegri al 90%.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19 Cenni di chimica inorganica

Introduzione

La tavola periodica in cui gli elementi sono ordinati in gruppi e periodi, in considerazione della loro configurazione elettronica, permette di prevedere molte delle loro proprietà chimiche in base alla loro posizione ed appartenenza ad uno o all'altro gruppo.
La Chimica Inorganica è un approfondimento delle conoscenze sulle proprietà dei singoli elementi, utilizzando i principi già studiati, e le proprietà generali dei singoli gruppi sono qui illustrate, facendo riferimento alle acquisizioni della chimica generale. Degli elementi più rappresentativi sono riportati la preparazione, gli usi ed alcuni composti importanti. Sono inoltre indicati alcuni processi industriali utilizzati per la produzione di elementi e composti di notevole interesse applicativo. L'idrogeno, che rappresenta un elemento a sé, è la prima specie chimica riportata; ha proprietà molto peculiari, e pur avendo la configurazione elettronica $1s^1$, che prevede la presenza di un solo elettrone esterno, non fa parte del gruppo 1^1 (metalli alcalini).
Per quanto riguarda la nomenclatura usata in questo capitolo, è utile dare qualche avvertenza.

Come già detto nel Capitolo 6, in questo libro viene seguita in generale la nomenclatura IUPAC ad eccezione di alcuni composti che sono meglio conosciuti con il loro nome d'uso, tra i quali ad esempio H_2O, acqua, NH_3, ammoniaca, e PH_3, fosfina. Inoltre, le sostanze che in soluzione acquosa esplicano una funzione acida sono chiamate acidi anche se la nomenclatura IUPAC prescrive di considerare queste sostanze allo stato puro come sali di idrogeno. La nomenclatura d'uso verrà anche utilizzata spesso per quei composti in cui un elemento mostra due numeri di ossidazione. Il composto dove l'elemento possiede il numero di ossidazione più basso viene individuato con il suffisso **oso**, che nei sali si trasforma nel suffiso **ito**, quello dove l'elemento ha numero di ossidazione più alto viene indicato con il suffisso **ico**, che nei sali si trasforma nel suffisso **ato**. Quando vi sono quattro numeri di ossidazione si usano i prefissi **ipo**... **oso** per il composto dove l'elemento presenta il numero di ossidazione più basso e **per**... **ico** per il composto dove l'elemento presenta il numero di ossidazione più alto che si trasformano nei sali in **ipo**.... **ito** e **per**....**ato**. Gli altri due composti dove l'elemento presenta i numeri di ossidazione intermedi saranno individuati dai suffissi **oso** (che nei sali si trasforma in **ito**) e **ico** (che nei sali si trasforma in **ato**).

19.1 L'idrogeno

[1] Attuale denominazione IUPAC

L'idrogeno, identificato per la prima volta da H. Cavendish nel 1766, fu considerato nel 1815

“materia primordiale” da Proust che suppose che la massa di tutti gli elementi fosse sua multipla. Dalton si servì dell’idrogeno come unità dei pesi atomici; in seguito esso fu sostituito da 1/16 dell’atomo di ossigeno 16 e nel 1961 da 1/12 dell’atomo di carbonio 12. Il nome, dato da Lavoisier nel ~ 1783, deriva dal greco u{dwr acqua e γενναν formare. Il nome tedesco *Wasserstoff* ha la stessa origine, quello inglese è *hydrogen*.

L’idrogeno è molto raro allo stato elementare sul nostro pianeta poiché l’attrazione gravitazionale terrestre, minore di quella delle stelle e dei grandi pianeti, è insufficiente a trattenere molecole molto leggere. Particolarmente abbondante è invece allo stato combinato: con l’ossigeno è presente nell’acqua di cui costituisce l’11,2% in peso; combinato con carbonio, azoto, ossigeno ed alcuni altri elementi è uno dei principali costituenti del mondo animale e vegetale. Nel solo campo della Chimica Organica esistono milioni di composti contenenti idrogeno che vanno dal più semplice degli idrocarburi, il metano, CH_4, alle gigantesche molecole delle proteine e dei carboidrati che ne contengono un numero enorme.

A temperatura ambiente l’idrogeno è un gas incolore, inodore, insapore ed è praticamente insolubile in acqua. In Tabella 19.1 vengono riportati alcuni dati chimico–fisici. Esistono tre isotopi di cui due stabili, **prozio** (^1H) e **deuterio** (^2H), e uno radioattivo, **trizio** (^3H). Di essi soltanto prozio e deuterio si trovano in natura in quantità misurabili; il trizio, invece, è presente solo in minime quantità poiché il suo nucleo è instabile.

TABELLA 19.1 Tabella dati chimico–fisici

Simbolo	H		
N. atomico	1	Potenziale di prima ionizzazione	1310 kJ/mol
Configurazione elettronica	$1s^1$	Potenziale standard di riduzione	0,00 volt
Raggio atomico (nm)	0,037	Temperatura di fusione	–259°C
Elettronegatività	2,2	Temperatura di ebollizione	–253°C

19.1.1 Preparazione ed usi

Numerosi sono i metodi per produrre idrogeno gassoso e la scelta di uno o l'altro di questi dipende dal tipo di utilizzazione del prodotto. Le preparazioni industriali sono spesso diverse da quelle di laboratorio: mentre nelle prime il problema fondamentale è il costo di produzione, in laboratorio conta soprattutto la facilità nel reperire i reagenti e la semplicità delle operazioni da condurre. I principali metodi sono:

1) Un metodo usato in laboratorio che prevede l'interazione di un metallo come ad esempio Zn o Mg (v. potenziali standard di riduzione) con acidi forti diluiti:

$$Zn + 2\,H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

2) Un processo a due stadi che fa uso come materiale di partenza di metano (metodo industriale); nel primo stadio CH_4 reagisce con vapor d'acqua ad alta temperatura:

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

nel secondo stadio, a temperatura più bassa, il CO, gas velenoso, è convertito in CO_2, gas non tossico, producendo ulteriormente idrogeno:

$$NaO_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + O_2$$

Il CO_2 prodotto viene in genere rimosso come carbonato di calcio, $CaCO_3$.

3) Idrogeno molto puro è ottenuto per elettrolisi dell'acqua (vedi Capitolo 17 e Figura 19.1):

$$H_2O \rightarrow H_2\uparrow + {}^1/_2\,O_2\uparrow$$

4) Infine, idrogeno è prodotto dagli importanti processi di *cracking* catalitico, condotti in presenza di opportuni catalizzatori, contemporaneamente alla formazione di idrocarburi insaturi a più atomi di carbonio:

$$1000 \text{ g di } H_2O + 6{,}000 \text{ g di } NaOH = 1006 \text{ g}$$

L'idrogeno da cracking è oggi utilizzato quasi completamente nei processi di "upgrading" dei carburanti, ad es. la deidrodesolforazione.

Gran parte del consumo industriale di idrogeno si ha nei processi di idrogenazione catalitica come ad esempio la sintesi dell'ammoniaca, NH_3, composto di partenza per l'ottenimento di moltissimi composti azotati, e la reazione con ossido di carbonio per produrre metanolo, CH_3OH.

FIGURA 19.1 Elettrolisi di una soluzione acquosa di H_2SO_4. Notare il rapporto in volume 2 : 1 tra i gas H_2 e O_2 sviluppati agli elettrodi.

L'idrogeno, inoltre, è utilizzato per ottenere grassi vegetali idrogenati e benzine da frazioni petrolifere pesanti ed in futuro potrebbe essere utilizzato per produrre energia a basso costo, dato il suo elevato calore di combustione. Infatti dall'acqua, materia prima abbondantissima in natura, può essere ottenuto per decomposizione elettrolitica (vedi sopra, metodo 3) o fotochimica. Un problema notevole resta tuttavia il trasporto dell'idrogeno in condizioni di sicurezza poiché esso può dare origine a reazioni esplosive. Recentemente sono stati studiati composti dei lantanidi in grado di intrappolare negli interstizi del loro reticolo cristallino notevoli quantità di idrogeno, rendendo il suo trasporto meno rischioso.

19.1.2 Proprietà generali

L'idrogeno possiede la più semplice configurazione elettronica: un solo elettrone esterno nell'orbitale 1s. Esso potrebbe essere paragonato ai metalli alcalini, ma l'alto valore del suo potenziale di ionizzazione (1310 kJ • mol^{-1}) e la sua bassa affinità elettronica (67 kJ • mol^{-1}) lo differenziano nettamente da questi. I valori molto bassi del punto di fusione e di ebollizione indicano che le forze di attrazione intermolecolari sono molto deboli. A causa del suo basso punto di fusione, l'idrogeno liquido viene usato in laboratorio per ottenere temperature molto basse, ma può essere conservato solo per poche ore.

L'idrogeno ha proprietà riducenti e reagisce, in condizioni opportune, con la maggior parte degli elementi essendo largamente usato per ottenere metalli dai loro ossidi:

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

Si combina inoltre con alogeni formando gli acidi alogenidrici corrispondenti; nel caso della reazione con cloro è necessario riscaldare o irradiare con luce solare o ultravioletta:

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HCl$$

La combinazione col fluoro è immediata e violenta anche a basse temperature; bromo e iodio si combinano meno facilmente.

Con la maggior parte dei semimetalli dà composti volatili che non sempre sono stabili.

Con l'ossigeno interagisce in diverse condizioni sperimentali formando acqua. Questa reazione che avviene con notevole

sviluppo di energia viene utilizzata nella cosiddetta fiamma ossidrica per ottenere alte temperature.

19.1.3 Composti

Come si è detto l'idrogeno può interagire potenzialmente con tutti gli elementi ad esclusione dei lantanidi e dei gas nobili. I composti contenenti idrogeno sono molto numerosi, quelli cosiddetti binari sono di tre tipi:

a) *Idruri ionici.* Si formano quando H_2 interagisce con i metalli di bassa elettronegatività come Na, Li e Ca

$$Na_{(s)} + {}^{1}/_{2}\,H_{2(g)} \rightarrow NaH_{(s)}$$
$$Li_{(s)} + {}^{1}/_{2}\,H_{2(g)} \rightarrow LiH_{(s)}$$
$$Ca_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow CaH_{2(s)}$$

In questi composti il metallo ha un numero di ossidazione formale positivo, mentre l'idrogeno è sotto forma di ione idruro, H^-.

b) *Idruri covalenti.* Si formano per interazione con elementi molto elettronegativi come i non metalli C, N, O e F. In questi casi l'idrogeno ha numero di ossidazione formale +1

$$n(mol) = \frac{m(g)}{mM\ (g \bullet mol^{-1})}$$

c) *Idruri metallici interstiziali.* L'idrogeno è una molecola molto piccola e pertanto può essere assorbita, apparentemente come idrogeno atomico, nelle cavità o interstizi del reticolo cristallino di un metallo. Per esempio, quando un pezzo di palladio metallico viene usato come elettrodo nell'elettrolisi dell'acqua, il metallo può assorbire un volume di H_2 (calcolato a T e P normali) mille volte più grande del proprio.

Gli idruri interstiziali sono stati studiati poiché potenzialmente potrebbero essere utilizzati per immagazzinare idrogeno da utilizzare successivamente. Tali composti non sono in genere stechiometrici poiché il rapporto fra atomi del metallo e di idrogeno non è necessariamente un numero piccolo intero e può dipendere dalla temperatura, dalla pressione e dallo stato di suddivisione del metallo stesso.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.2 Gruppo I A (Gruppo 1): metalli alcalini

I chimici arabi dell'antichità studiarono le proprietà di molte sostanze naturali e trovarono che dalle ceneri di certe piante (chiamate da esse "al–qali") si ottenevano soluzioni acquose scivolose a contatto con le mani. Oggi è noto che le sostanze responsabili di questo comportamento sono alcuni composti degli elementi del gruppo 1. Questi elementi, usualmente indicati *metalli alcalini*, presentano delle proprietà tipicamente metalliche.

19.2.1 Proprietà generali

La configurazione elettronica esterna è caratterizzata dalla presenza di un solo elettrone nell'orbitale *ns*, oltre ad un numero di elettroni interni uguale a quello del gas nobile che precede l'elemento considerato nella tavola periodica. Le proprietà chimiche generali degli elementi di questo gruppo sono pertanto semplici. La Tabella 19.2 ne riporta i dati chimici–fisici più importanti.

L'orbitale *ns* di un qualsiasi atomo appartenente al gruppo è molto voluminoso e diffuso; ciò può essere ben compreso se si confronta il suo volume atomico con quello ionico.

TABELLA 19.2 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
N. atomico	3	11	19	37	55	63
Configurazione elettronica esterna	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Raggio atomico (nm)	0,16	0,19	0,23	0,25	0,26	0,27
Raggio ionico (nm)	0,08	0,1	0,15	0,16	0,17	0,18
Potenziale (kJ/mol):						
Prima ionizzazione	519	498	418	402	372	375
Seconda ionizzazione	7280	4526	3081	2638	2311	
Elettronegatività (Pauling)	1	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Temperatura di fusione (°C)	180	98	63	39	28	27
Temperatura di ebolliz. (°C)	1347	890	774	688	678	677
Colore	bianco	bianco	bianco	bianco	bianco	

Il confronto fra i due valori mostra che l'elettrone esterno occupa più di tre quarti del volume atomico. Esso può essere allontanato con relativa facilità poiché i potenziali di prima ionizzazione sono molto bassi, e gli ioni che si ottengono sono sferici e poco polarizzabili. Di conseguenza, i composti dei metalli alcalini sono usualmente costituiti da coppie di ioni; è da tenere presente tuttavia che lo ione più piccolo, Li^+, ha grande tendenza a polarizzare le nuvole elettroniche degli anioni e di alcune molecole formando legami parzialmente covalenti.

Non sono noti composti con numero di ossidazione +2, come può essere previsto osservando i valori molto elevati dei potenziali di seconda ionizzazione di tutti questi elementi.

Allo stato elementare i metalli alcalini, come tutti gli altri metalli, sono costituiti da cristalli in cui gli ioni positivi sono tenuti insieme da elettroni di valenza che, delocalizzati su tutto il cristallo, occupano la *banda di conduzione* (vedi Paragrafo 5.5.1). Questi elettroni sono molto mobili ed impartiscono al cristallo lucentezza ed elevata conducibilità termica ed elettrica. Rispetto a tutti gli altri metalli, gli elementi del primo gruppo hanno il minimo numero di elettroni nella banda di conduzione e perciò

possiedono una struttura cristallina poco stabile; fondono a bassa temperatura, sono teneri e possono essere trafilati usando una comune pressa; possono inoltre essere facilmente tagliati e le loro superfici presentano la caratteristica lucentezza metallica.
Per la loro alta reattività, caratterizzata da un elevato potere riducente, essi si ricoprono rapidamente di uno strato grigiastro opaco di ossido anche se vengono conservati sotto petrolio per proteggerli dall'azione dell'ossigeno e dell'umidità. Lo studio dei loro vapori, alla temperatura di ebollizione, mostra la presenza di una piccola percentuale di molecole biatomiche M_2, e questo è l'unico caso in cui si riscontra per essi formazione di legami covalenti.
Tutti i metalli alcalini sono solubili in ammoniaca anidra liquida ($t < -33°C$; $p = 1$ atm) producendo soluzioni blu se diluite e di aspetto bronzeo se concentrate, indipendentemente dal tipo di metallo disciolto. Queste soluzioni hanno una buona conducibilità elettrica, ciò indicando la presenza di specie ioniche. Le soluzioni blu sono fortemente paramagnetiche a causa della presenza di elettroni solvatati con molecole di ammoniaca.

19.2.2 Preparazione degli elementi ed esempi di composti

I metalli alcalini vengono ottenuti per elettrolisi di sali fusi in una cella particolare, detta Downs. Nella cella Downs (Figura 19.2) si ha un catodo di acciaio e un anodo di grafite che è circondato da fitte reti di acciaio per evitare la diffusione del cloro dall'anodo alla zona catodica dove viene prodotto il metallo. Infatti, se

venissero a contatto, cloro e metallo reagirebbero in modo violento ed esplosivo.
Nell'esempio qui riportato è schematizzata la preparazione del sodio. I processi elettrochimici possono essere descritti come segue:

$$2\,Na^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,Na \qquad \text{semireazione di riduzione catodica}$$
$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^- \qquad \text{semireazione di ossidazione anodica}$$
$$2\,Na^+ + 2\,Cl^- \rightarrow 2\,Na + Cl_2\uparrow \qquad \text{reazione di cella}$$

Uno dei composti più comuni di Na^+ è $NaHCO_3$ (idrogeno carbonato di sodio), noto come bicarbonato di sodio. L'anione HCO_3^- presente in questo composto è un anfolita; si comporta da acido in presenza di soluzioni di basi più forti e da base in presenza di acidi più forti.

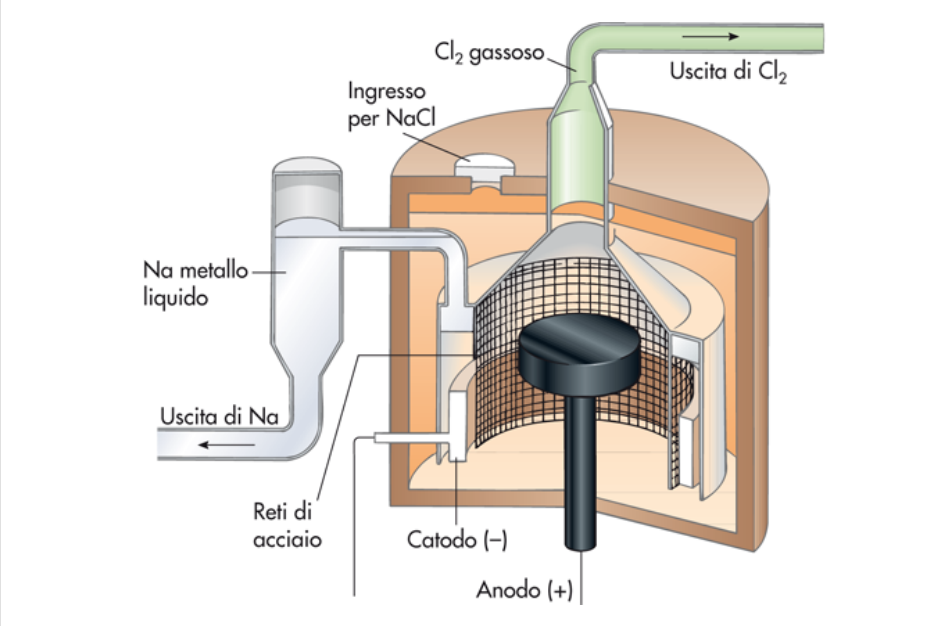


FIGURA 19.2 La cella di Downs per l'elettrolisi di NaCl fuso. Il catodo circolare di ferro è separato dall'anodo di grafite da una schermatura. Poiché la cella lavora

Le due reazioni seguenti illustrano questo comportamento:

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-}$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2, H_2O^{(2)} + H_2O$$

Osservando la seconda reazione si può comprendere perché $NaHCO_3$ viene usato come antiacido. Esso, inoltre, è utilizzato come lievito chimico perché a caldo si decompone liberando CO_2 (responsabile del rigonfiamento della pasta), come indicato dalla seguente reazione:

$$p = p_A^\circ \bullet X_A \qquad (12.2)$$

e per la preparazione di polveri effervescenti.
Un altro composto comunissimo è il cloruro di sodio (il comune sale da cucina) che si ottiene ormai quasi esclusivamente nelle saline in seguito ad evaporazione delle acque marine seguita da successiva raffinazione del sale grezzo. Esso si utilizza per la produzione di Na e Cl_2 come prima riportato e nelle industrie alimentari.
Tutte le applicazioni dei metalli alcalini sfruttano la loro capacità di agire come agenti riducenti. Una delle reazioni più note è quella con l'acqua. Nel caso del sodio si ha per esempio:

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+ + 2\,OH^- + H_2\uparrow$$

Questa reazione è fortemente esotermica ed il calore sviluppato provoca la combustione dell'idrogeno con andamento esplosivo.
I metalli del gruppo I A, oltre a ridurre l'acqua e l'ammoniaca, reagiscono con l'ossigeno che è uno dei più forti agenti ossidanti. Tuttavia è

[2] È ormai noto che non c'è alcuna evidenza della formazione in soluzione acquosa della specie

interessante notare che in questa reazione si possono formare diversi tipi di ossidi.

H_2CO_3, un tempo ipotizzata.

Ad esempio, per combustione con ossigeno ed aria ad 1 atm, il litio forma l'ossido di dilitio, Li_2O, e solo tracce di perossido, Li_2O_2. Gli ossidi degli altri metalli, invece, reagiscono ulteriormente dando come prodotti principali perossidi, M_2O_2, e superossidi, MO_2, (solo nel caso di K, Rb e Cs).

19.2.3 Usi

Sono piuttosto limitati. Il litio è usato come indurente in leghe di Al o nelle pile al litio (vedi Paragrafo 17.12.3), il cesio come materiale fotosensibile in cellule fotoelettriche, il sodio come refrigerante nei reattori nucleari poiché la differenza tra la sua temperatura di ebollizione e di fusione è elevata (circa 800°C). Quest'ultimo, inoltre, è usato nelle lampade a fluorescenza poiché i suoi vapori emettono una caratteristica luce gialla. Il potassio, infine, si utilizza per preparare il biossido di potassio (superossido di potassio), KO_2, che è un composto igroscopico ed in presenza di aria umida libera ossigeno:

$$4\,KO_2 + 6\,H_2O \rightarrow 4\,KOH \bullet H_2O + 3\,O_2\uparrow$$

Questo tipo di composti, dove l'ossigeno ha numero di ossidazione formale –1/2, però, è piuttosto raro.

KO_2 viene impiegato nelle maschere antigas; produce ossigeno e rimuove il biossido di carbonio:

$$4\,KO_2 + 2\,H_2O + 4\,CO_2 \rightarrow 4\,KHCO_3 + 3\,O_2\uparrow$$

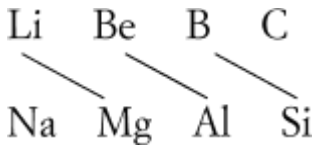
$$4\,KO_2 + 2\,CO_2 \rightarrow 2\,K_2CO_3 + 3\,O_2\uparrow$$

19.2.4 Alcune anomalie del litio

In generale, le proprietà chimiche del primo elemento di un gruppo (non di transizione) della tavola periodica sono marcatamente diverse da quelle degli altri.

Il litio infatti differisce dagli altri elementi del gruppo assai più di quanto questi non differiscano tra di loro; è molto più duro, fonde a temperatura più elevata, può reagire con l'azoto (N_2) per formare il nitruro di litio, Li_3N, ionico e di colore rosso rubino. Alcuni composti del litio hanno pure delle proprietà molto diverse da quelle degli analoghi composti degli altri elementi. Il fluoruro di litio, ad esempio, a differenza degli altri fluoruri alcalini, è pochissimo solubile in acqua, e l'idrossido, LiOH, può essere disidratato (a 800°C) con formazione dell'ossido Li_2O. I composti metallorganici, nei quali il metallo alcalino è legato covalentemente al C come ad esempio il litio–etile ($H_3C–CH_2Li$), hanno un carattere covalente molto più spiccato rispetto ai derivati metallorganici degli altri metalli alcalini.

Come altri elementi che presentano un comportamento più simile a quello degli elementi posti nella tavola periodica in basso alla loro destra che non ai congeneri di gruppo, il litio presenta delle proprietà chimiche molto simili al magnesio. Esiste una relazione diagonale secondo il seguente schema:



Queste somiglianze si spiegano tenendo conto delle dimensioni e del rapporto carica/raggio (potenziale ionico) degli ioni di questi

elementi. Li^{+} e Mg^{2+}, ad esempio, hanno dimensioni quasi uguali e perciò ci si può attendere un comportamento chimico simile in quei casi in cui l'influenza del volume ionico gioca un ruolo determinante.

19.3 Gruppo II A (Gruppo 2): metalli alcalino-terrosi

Il nome *terroso* ha origini lontane nel tempo. Infatti, gli alchimisti medioevali chiamavano terra qualsiasi sostanza che non fondeva e non si trasformava in un'altra quando era riscaldata. I composti degli elementi del gruppo I A, come ad esempio Na_2CO_3 ed NaOH, risultavano chiaramente alcalini perché neutralizzavano gli acidi ma non potevano essere chiamati terre poiché alcuni di essi, se scaldati, fondevano oppure si combinavano con i contenitori di argilla adoperati. I composti degli elementi del gruppo II A, invece, vennero chiamati *terre alcaline* poiché il loro comportamento risultava alcalino e non subivano alcuna alterazione al calore, dato che i loro punti di fusione sono elevati (per CaO, ad esempio, il punto di fusione è 2572°C, temperatura ben al di sopra di quella di una fiamma ordinaria). La Tabella 19.3 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

TABELLA 19.3 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
N. atomico	4	12	20	38	56	88
Configurazione elettronica esterna	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Raggio atomico (nm)	0,11	0,16	0,20	0,21	0,22	0,23
Raggio ionico (nm)	0,05	0,07	0,10	0,13	0,13	0,14
Potenziale (kJ/mol):						
Prima ionizzazione	900	736	590	548	502	528
Seconda ionizzazione	1750	1444	1142	1059	958	962
Elettronegatività (Pauling)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Temperatura di fusione (°C)	1278	649	839	769	725	700
Temperatura di ebolliz. (°C)	2970	1090	1484	1384	1640	1140
N. ossidazione	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Colore	tutti bianco argentei					

19.3.1 Proprietà generali

L'abbondanza in natura di questi elementi varia ampiamente. Come nel gruppo I A, l'elemento più leggero, il berillio, è il più raro e quello più pesante, il radio, è radioattivo. Il calcio e il magnesio sono molto abbondanti nelle piante e negli animali ed entrambi gli elementi formano molti composti commercialmente importanti. La clorofilla delle piante contiene infatti Mg, mentre il Ca è presente nelle ossa, nel gesso, nella calce e nel cemento.

Tutti gli elementi del gruppo II A hanno comportamento metallico ad eccezione del berillio che invece ha per certi aspetti proprietà non metalliche come l'alto valore dell'energia di sublimazione e del potenziale di seconda ionizzazione. Tutti possiedono due elettroni nell'orbitale esterno s, per cui la loro configurazione elettronica esterna è ns^2. Avendo valori di potenziale di seconda ionizzazione relativamente bassi, formano ioni Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} assumendo la struttura elettronica del gas nobile che li precede nella tavola periodica, e i loro composti sono prevalentemente ionici. Come esempio possiamo citare il magnesio che ha una configurazione elettronica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ che nello ione Mg^{2+} diviene $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, identica a quella del neon.

Nel passare dal I al II gruppo A si ha una consistente contrazione del raggio atomico e di quello ionico per effetto dell'aumento della carica nucleare. Quindi le caratteristiche polarizzanti e la tendenza a dare legami covalenti o solo parzialmente ionici sono accentuate specialmente nel berillio, che presenta un comportamento anomalo, e nel magnesio. Per queste ragioni la denominazione di

metalli alcalino–terrosi è in genere riservata soltanto a calcio, stronzio, bario e radio.
La maggior densità elettronica nel guscio più esterno fa sì che i metalli alcalino-terrosi possiedano migliori proprietà meccaniche rispetto ai metalli alcalini. Hanno, allo stato solido, proprietà tipicamente metalliche: sono lucenti e buoni conduttori di calore e di elettricità, e pur essendo più duri degli elementi del gruppo 1, possono essere tagliati facilmente. A contatto con l'aria, si ossidano facilmente ad eccezione del berillio e del magnesio che si rivestono di una pellicola di ossido resistente ad un ulteriore attacco. Ciò permette per essi impieghi tecnologici importanti anche sotto forma di leghe.
In accordo con la loro maggiore durezza hanno punti di fusione relativamente alti, ma anche i loro punti di ebollizione sono più alti di quelli dei metalli alcalini. I bassi valori dei potenziali di riduzione indicano che questi elementi sono buoni riducenti in soluzione acquosa dove sviluppano idrogeno.
Come i metalli alcalini, si sciolgono in ammoniaca; a differenza però delle soluzioni ammoniacali dei metalli alcalini, da cui si riottiene il metallo dopo evaporazione (da eseguire con cautela), i metalli alcalino–terrosi possono essere ottenuti sotto forma solvatata moderatamente stabile, come ad esempio $Ca(NH_3)_6$.

19.3.2 Fonti

Come molti altri elementi, il berillio si trova comunemente sotto forma di un minerale chiamato berillo che è un alluminosilicato ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Sebbene il berillo puro sia incolore, esso può assumere un colore verde brillante quando alcuni ioni Al^{3+} sono sostituiti da ioni Cr^{3+}: in questo caso si ha lo smeraldo,

minerale raro che è usato in gioielleria. Quando invece vi sono delle impurezze di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+}, il colore diventa verde–blu e si ha l'acquamarina.

Calcio e magnesio sono presenti in molti minerali comuni. Lo stronzio e il bario, invece, si trovano in alcuni giacimenti relativamente concentrati, mentre il radio è molto disperso. Quest'ultimo elemento, che è radioattivo, si trova sempre associato all'uranio (circa 1 mg di Ra per ogni 3 kg di uranio) essendo un prodotto di disintegrazione dell' $^{238}_{92}U$.

FIGURA 19.3 Un cristallo di spato d'Islanda ($CaCO_3$) mostra birifrangenza, un fenomeno per cui un'immagine, attraverso il cristallo, viene sdoppiata.

La principale fonte dei composti di calcio è il calcare ($CaCO_3$ impuro), che si trova in immensi letti sedimentari su gran parte della superficie terrestre. Questi giacimenti sono formati da residui fossili di organismi marini costituiti in massima parte da *calcite* ($CaCO_3$). Nel calcare sono contenute impurezze di altri metalli come ad esempio il ferro. Il marmo, invece, è calcite pura che si forma in natura per ricristallizzazione del $CaCO_3$ sotto pressione. Giacimenti di alta purezza si trovano in Italia e negli Stati Uniti in Vermont, Georgia e Colorado. La calcite cristallizzata in grandi cristalli trasparenti è assai rara e si chiama "spato d'Islanda" (vedi Figura 19.3). Calcare finemente granulato compattato e miscele di $MgCO_3$ e $CaCO_3$ (dolomiti) si trovano in spettacolari giacimenti come le rocce del Gran Canyon (Figura 19.4).

Il **gesso** o solfato di calcio diidrato si estrae da miniere molto estese. Parte di esso viene usato nel **cemento Portland**, ma la maggior parte viene scaldato in grandi forni per formare il gesso

da presa o “stucco di Parigi”, mediante un processo di calcinazione:

$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O_{(s)} \rightarrow CaSO_4 \cdot 1/2\,H_2O_{(s)} + 3/2\,H_2O_{(g)}$$

Se al gesso da presa viene aggiunta dell’acqua in quantità tale da poter formare una pasta, quest’ultima indurisce velocemente e si riforma il gesso. Con l’indurimento la miscela si espande e quindi essa può essere usata per fare dei calchi. Praticamente tutto il gesso calcinato viene usato per costruire pannelli e lastre per uso civile ed industriale. Questo uso risale a molti secoli fa ed esistono prove che anche gli interni delle grandi piramidi di Egitto erano ricoperte con strati di gesso. Il gesso quasi puro esiste sotto forma di minerale, l’alabastro, in cui si ha una struttura perfetta. L’alabastro è abbastanza tenero per poter essere lavorato facilmente ed è usato fin dall’antichità per fare vasi, statue ed oggetti ornamentali.

19.3.3 Preparazione

FIGURA 19.4 Rocce prevalentemente dolomitiche (la fascia scura).

I metalli alcalino–terrosi, molto elettropositivi, nei loro composti sono presenti come ioni Me^{2+}; la loro preparazione richiede un processo di riduzione che può essere compiuto per elettrolisi degli alogenuri fusi:

catodo	$Mg^{2+} + 2\,e^-$	$\rightarrow$ Mg	riduzione
anodo	$2\,Cl^-$	$\rightarrow$ $Cl_2 + 2\,e^-$	ossidazione

Il berillio può essere ottenuto per elettrolisi di una miscela di $BeCl_2$ e NaCl o per riscaldamento del fluoruro di berillio, BeF_2, con Mg.

La produzione di magnesio è fondata principalmente sulla sua estrazione dalle acque del mare. A questo scopo lo ione magnesio (presente in tali acque in ragione dello 0,13% circa) viene separato come $Mg(OH)_2$ molto poco solubile. L'idrossido viene filtrato, trasformato in $MgCl_2$, utilizzando acido cloridrico, e seccato. Per elettrolisi a 700°C di una miscela $MgCl_2$ + KCl (questo sale è addizionato per abbassare il punto di fusione di $MgCl_2$) si ottiene Mg metallico al 99,9% di purezza.
Il magnesio si può anche preparare per riduzione chimica: l'ossido di magnesio, ottenuto per riscaldamento della dolomite ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), viene ridotto ad alte temperature con ferro e silicio. La reazione, condotta al di sopra di 1100°C circa (punto di ebollizione del magnesio 1090°C), produce magnesio gassoso, che separato dalla miscela di reazione e condensato, è ottenuto come prodotto purissimo.
Altre reazioni che producono i metalli per riduzione dei loro ossidi con Si, C o Al sono:

$$4\ CaO + Si \xrightarrow{1500°C} Ca_2SiO_4 + 2\ Ca$$

$$MgO + C \xrightarrow{2000°C} CO + Mg$$

$$3\ BaO + 2\ Al \xrightarrow{1200°C} Al_2O_3 + 3\ Ba$$

$$4\ MgO + Si \xrightarrow{1500°C} Mg_2SiO_4 + 2\ Mg$$

19.3.4 Usi

Tutti i metalli alcalino–terrosi sono buoni conduttori di calore e di elettricità, ma solo il magnesio trova applicazioni pratiche di una certa importanza. Il magnesio è il più leggero di tutti i metalli e possiede proprietà meccaniche relativamente scadenti, che però possono essere notevolmente migliorate quando esso è combinato con altri elementi come ad esempio alluminio, zinco e manganese. L'alluminio aumenta la sua resistenza alla trazione, lo zinco migliora la sua lavorabilità alle macchine utensili e il manganese ne riduce la corrosione. L'uso delle **leghe di magnesio** è in continuo aumento a causa dell'aumentata importanza del fattore peso in aeronautica, nelle costruzioni ferroviarie ed edilizie.

Il berillio è troppo raro e troppo costoso per essere usato su vasta scala. Esso viene usato in tracce per indurire altri metalli, come il rame, o in applicazioni spaziali. Allo stato di polvere fine, il berillio e i suoi composti devono essere trattati con cautela poiché sono estremamente tossici.

Calcio, stronzio e bario sono più reattivi di berillio e magnesio. All'aria essi formano ossidi che si distaccano facilmente dalla superficie esposta del metallo. La loro grande affinità per l'ossigeno giustifica il loro impiego come disossidanti nella produzione di acciaio e nella produzione di tubi elettronici a basso costo.

Il magnesio finemente suddiviso brucia con violenza, emettendo radiazioni molto energetiche. Per questa sua caratteristica esso era usato come sorgente di luce in fotografia. Le lampade a lampo di magnesio (flash) contenevano un filo o una lamina di magnesio in atmosfera di ossigeno. Accendendo la lampada, la corrente elettrica riscaldava il metallo e innescava la reazione di ossidazione.

19.3.5 Composti

Fatta eccezione per il berillio, i composti sono essenzialmente ionici. Gli ioni alcalino–terrosi sono incolori e, ad eccezione di Be^{2+}, non danno luogo ad equilibri acido–base con l'acqua. I sali di berillio, invece, danno soluzioni acide. A differenza dei composti del gruppo I A molti composti del gruppo II A non sono solubili in acqua.

a) Idruri. Riscaldando gli elementi Ca, Sr e Ba in atmosfera di idrogeno, essi formano idruri, polveri bianche che sviluppano H_2 per reazione con H_2O. L'idruro di calcio è usato come sorgente di idrogeno, essendo più facilmente trasportabile dell'idrogeno gassoso. La reazione è la seguente:

$$CaH_{2(s)} + 2\ H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^- + 2\ H_{2(g)}$$

b) Ossidi. Questi composti, MeO, fondono a temperature eccezionalmente alte e sono detti **refrattari**. Si ottengono per riscaldamento dei metalli in atmosfera di ossigeno, o per decomposizione termica dei carbonati e degli idrossidi. Ad esempio, l'ossido di calcio, comunemente noto come **calce viva** (CaO), si ottiene dal carbonato di calcio o calcare ($CaCO_3$) secondo la seguente reazione:

$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{900\text{–}1000°C} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Tranne l'ossido di berillio, BeO, che è anfotero, tutti gli ossidi del gruppo II A sono basici. CaO e MgO sono usati per rivestire forni, talvolta con la funzione specifica di eliminare componenti a carattere acido, come ad esempio, nella produzione dell'acciaio.

c) Idrossidi. Si ottengono aggiungendo acqua agli ossidi: il processo viene chiamato di spegnimento.

Dallo spegnimento della calce viva, ad esempio, si ottiene l'idrossido di calcio, $Ca(OH)_2$, chiamato *calce spenta*, secondo la seguente reazione:

$$CaO_{(s)} + H_2O \rightarrow Ca(OH)_{2(s)} \qquad \Delta H = -16 \text{ kcal/mole}$$

che avviene con un aumento di volume di circa tre volte. La calce è un importante costituente dei cementi ed è pure usata industrialmente come base, essendo assai meno costosa dell'idrossido di sodio, NaOH.
Gli idrossidi degli elementi alcalino–terrosi sono poco solubili in acqua: la loro solubilità, però, aumenta all'aumentare delle dimensioni del catione.

d) Solfati. I solfati, $MeSO_4$, hanno solubilità molto diverse in acqua. Il solfato di berillio è molto solubile, mentre il solfato di radio è praticamente insolubile. L'andamento della solubilità è opposto a quello degli idrossidi. Per spiegare questa diversità bisogna prendere in considerazione due fattori: l'energia reticolare e l'energia di idratazione. Nei solfati alcalino–terrosi le energie reticolari sono circa eguali, probabilmente perché lo ione SO_4^{2-} è così grande (raggio ≅ 3 Å) che la variazione del raggio del catione, molto più piccolo, non riveste molta importanza. La differenza di solubilità dipende quindi principalmente da differenze nella energia di idratazione. Da Be^{2+} a Ba^{2+} le dimensioni ioniche aumentano, l'energia di idratazione diminuisce e i solfati diventano meno solubili. Negli idrossidi alcalino–terrosi, invece, le energie reticolari non rimangono costanti, bensì diminuiscono con l'aumentare delle dimensioni del catione e tale effetto predomina sulla variazione di energia di idratazione. Di conseguenza, la solubilità degli idrossidi aumenta scendendo lungo il gruppo.

Il solfato di magnesio esiste sotto forma di eptaidrato, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, o epsomite. In medicina esso viene usato come purgante

perché gli ioni magnesio favoriscono il passaggio nel tubo digerente di acqua proveniente da altri fluidi del corpo.
Il solfato di bario, $BaSO_4$, viene usato nella radioscopia dell'apparato digerente sfruttando il suo grande potere disperdente nei confronti dei raggi X. Sebbene lo ione Ba^{2+}, come molti altri ioni metallici, sia velenoso, la bassa solubilità di $BaSO_4$ permette la sua ingestione senza alcun pericolo. Un altro uso importante di $BaSO_4$ si ha, infine, come pigmento bianco.

e) Cloruri e fluoruri. Il cloruro e il fluoruro di berillio, $BeCl_2$ e BeF_2 non conducono l'elettricità allo stato fuso e per questo motivo essi vengono considerati solidi molecolari, piuttosto che ionici. I cloruri e i fluoruri degli altri elementi del secondo gruppo sono, invece, tipici solidi ionici. Il fluoruro di calcio, CaF_2, presente in natura come minerale, è poco solubile in acqua; il cloruro di calcio, $CaCl_2$, è invece solubilissimo e, per la sua affinità per l'acqua, viene usato come disidratante.

f) Carbonati. Tutti i carbonati del Gruppo II A sono poco solubili in acqua e quindi si trovano in natura come minerali solidi. Il carbonato di calcio, $CaCO_3$, o calcare, è il minerale non siliceo più comune. L'esistenza di vasti depositi naturali di $CaCO_3$ crea notevoli difficoltà nella erogazione dell'acqua, poiché $CaCO_3$, pur essendo insolubile in acqua (Figura 19.5), è solubile in acqua contenente biossido di carbonio. Poiché la nostra atmosfera contiene in media circa lo 0,04% di CO_2, praticamente tutte le acque sono in realtà soluzioni diluite di CO_2 ed il calcare si scioglie quindi secondo la seguente reazione:

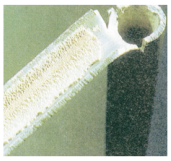


FIGURA 19.5 Una sezione di un tubo dell'acqua che è stato ricoperto all'interno da CaCO3 depositato da acqua dura, contenente cioè ioni disciolti, principalmente Mg2+ e Ca2+.

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\,HCO_3^-{}_{(aq)}$$

mediante la quale si ha una lenta solubilizzazione dei depositi calcarei ma anche un inquinamento delle acque sorgive con ioni calcio e idrogeno carbonato. L'azione solvente dell'acqua contenente CO_2 spiega l'esistenza di numerose grotte nelle zone calcaree. Queste presentano delle forme fantastiche prodotte a causa della dissoluzione e della riformazione di $CaCO_3$. Le condizioni migliori per la riformazione di $CaCO_3$ sono il lento gocciolamento dell'acqua, l'evaporazione costante e la mancanza di correnti d'aria. Nelle grotte calcaree sussistono queste condizioni e l'acqua del terreno, contenente ioni Ca^{2+} e HCO_3^-, può filtrare attraverso le fessure del tetto e rimanervi attaccata sotto forma di gocce. Per successiva evaporazione e contemporanea scomparsa di CO_2, la reazione precedente avviene in senso inverso e si formano depositi di calcare che, accumulandosi nel tempo, formano delle colonnine pendenti dal soffitto (**stalattiti**, vedi Figura 19.6). Può inoltre avvenire che alcune gocce di acqua cadano dalle stalattiti sul pavimento, dove evaporando formano con il tempo le cosiddette **stalagmiti**. L'intero processo di solubilizzazione e riformazione del calcare è molto lento e può impiegare centinaia di anni.

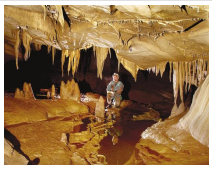


FIGURA 19.6 Stalattiti di carbonato di calcio pendenti dalla volta di una grotta.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.4 Gruppo III B (Gruppo 13)

19.4.1 Proprietà generali

Questo gruppo contiene gli elementi B, Al, Ga, In, Tl che non si trovano liberi in natura, ma solo sotto forma di composti. Tra gli elementi di questo gruppo non si riscontrano le analogie rilevate tra gli elementi dei gruppi I e II A sia nello stato elementare che nei composti.

Il boro è un non metallo, forma dunque legami covalenti in tutti i suoi composti e ha punto di fusione molto alto (2300°C). L'alluminio ha invece proprietà prevalentemente da metallo trasformandosi facilmente in Al^{3+}.

Gallio, indio e tallio sono meno elettropositivi dell'alluminio e, oltre a formare composti in cui sono presenti nello stato di ossidazione +3, formano composti nello stato di ossidazione +1; questi hanno stabilità crescente dal gallio al tallio. Lo stato di ossidazione formale +1 del tallio è più stabile dello stato +3.

La configurazione elettronica esterna degli elementi di questo gruppo è $ns^2\ np^1$ con tre elettroni nel livello esterno. A causa di questa configurazione elettronica hanno elettronegatività più alta degli elementi dei gruppi I e II A e l'energia necessaria per ottenere gli ioni tripositivi M^{3+} (che hanno la configurazione elettronica a strato completo dei gas nobili o d^{10} nel caso di Ga, In e Tl) è molto elevata. Tutti questi elementi formano quindi prevalentemente legami covalenti di diversa polarità con la

formazione di tre orbitali ibridi sp^2 (vedi Capitolo 5) che sono utilizzati in composti planari trigonali.
Mentre il boro, che ha la più alta energia di ionizzazione forma sempre legami covalenti, Al, Ga, In e Tl formano legami covalenti prevalentemente nei loro composti anidri. In soluzione acquosa formano tutti ioni idratati con sei molecole di acqua (esacquoioni) perché la quantità di energia liberata nel processo di idratazione è più grande dell'energia di ionizzazione. Queste molecole polari d'acqua sono legate al metallo ione in una struttura ottaedrica $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ed i legami metallo–ossigeno possono essere così forti da indebolire i legami O–H con conseguente rilascio di protoni secondo lo schema seguente:

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Me(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

Ad esempio, per lo ione Al^{3+} presente come $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, si ha l'equilibrio:

$$H_f^\circ(C_6H_6) = \Delta H_{1'}^\circ + \Delta H_{2'}^\circ + \Delta H_{3'}^\circ = 6\,\Delta H_{1c}^\circ + 3\,\Delta H_{2c}^\circ - \Delta H_{3c}^\circ$$

con $K_a = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.
Il boro esiste allo stato elementare in diverse forme cristalline, tutte covalenti; gli altri elementi del gruppo hanno una struttura di tipo metallico e quindi conducono bene il calore e l'elettricità. Le temperature di fusione di questi metalli sono generalmente basse ed hanno un andamento non regolare. La Tabella 19.4 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

TABELLA 19.4 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	B	Al	Ga	In	Tl
N. atomico	5	13	31	49	81
Configurazione elettronica esterna	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Raggio atomico (nm)	0,09	0,14	0,12	0,16	0,17
Raggio ionico (nm)	0,02	0,05	0,06	0,08	0,09
Potenziale di terza ionizzazione (kJ/mol)	3640	2725	2947	2687	2860
Elettronegatività (Pauling)	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Temperatura di fusione (°C)	2300	660	30	157	303
Temperatura di ebollizione (°C)	2550 (sublima)	2467	2403	2080	1457
N. ossidazione	+3, −3	+3, −3	+3	+3	+3, +1
Colore	grigio–biancastro	bianco	bianco–argento	bianco	bianco

19.4.2 Fonti e usi

Anche se gli elementi del gruppo III B non si trovano in natura allo stato elementare, sono molto comuni sotto forma di ossidi. Il boro ha una abbondanza relativa molto bassa e si trova generalmente in giacimenti concentrati di borace, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, o come acido borico nei soffioni boraciferi.

L'alluminio si trova in natura, in quantità variabile, negli alluminosilicati, minerali come ad esempio l'argilla e nel minerale bauxite che è un ossido idrato di alluminio ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ – $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) contenente dell'ossido di ferro e silice.

La produzione di alluminio ha avuto un crescente sviluppo e moltissime sono le applicazioni che esso ha come materiale strutturale e per imballaggio. Tuttavia, raramente si usa alluminio puro perché esso è un metallo tenero. Per aumentarne la resistenza e migliorarne le proprietà, lo si mescola con piccole quantità di altri metalli. L'uso esteso dell'alluminio si deve alla sua resistenza alla corrosione ottenuta per la facile formazione di uno strato sottile e trasparente di Al_2O_3 sulla superficie, che protegge il metallo da ulteriore attacco di acqua e aria.

Gli altri elementi del gruppo III B, cioè gallio, indio e tallio, sono poco abbondanti in natura e quindi costosi. Essi si trovano sempre associati a minerali di altri elementi e si ottengono come sottoprodotti durante l'estrazione di alcuni metalli, come ad esempio zinco ed alluminio.
Il gallio è indubbiamente un elemento con delle proprietà molto particolari: si presenta allo stato liquido in un intervallo di temperature che è il più ampio che si conosca; fonde a 29,78°C e bolle a circa 2400°C a pressione atmosferica. Inoltre, come l'acqua, è una delle poche sostanze conosciute che si espandono per solidificazione.
Un uso importante e crescente del composto GaAs si ha in elettronica, come semiconduttore, e per i chip di memoria dei calcolatori. Questi ultimi hanno una velocità di operazione cinque volte superiore di quella dei più veloci chip al silicio e possono operare in un intervallo di temperatura più ampio.

19.4.3 Preparazione

Il boro può essere ottenuto, amorfo, come polvere di colore scuro, per riduzione di B_2O_3 con Al o Mg ad alta temperatura secondo la reazione seguente:

$$B_2O_3 + 2\ Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\ B$$
$$B_2O_3 + 3\ Mg \rightarrow 3\ MgO + 2\ B$$

Boro cristallino, in quantità ridotte, si può ottenere per riduzione degli alogenuri con H_2 a 1300°C:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

L'alluminio si ottiene per riduzione elettrolitica di Al_2O_3 fuso. Per ottenere l'ossido di alluminio si utilizza la bauxite; il minerale viene purificato con vari trattamenti chimici alla fine dei quali si ottiene $Al(OH)_3$ che riscaldato ad alta temperatura (ca. 1300°C) è convertito in Al_2O_3 puro. Questo è sottoposto ad elettrolisi in bagno fuso di criolite (Na_3AlF_6) a ca. 1000°C in celle rivestite di grafite che funziona da catodo; l'anodo è pure di grafite. La reazione complessiva è la seguente:

$$Q_{rev} - Q_{irrev} = W_{rev} - W_{irrev}$$

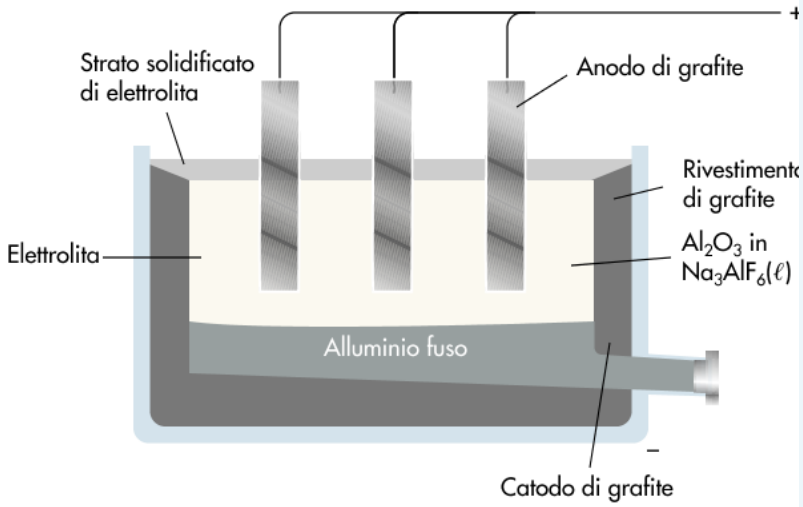


FIGURA 19.7 Cella di elettrolisi usata per la preparazione dell'alluminio che si ottiene fuso al fondo. Gli anodi sono di grafite e vanno sostituiti periodicam

In Figura 19.7 è riportato uno schema di cella.

Il gallio si può preparare da elettrolisi in soluzione acquosa dell'idrossido di gallio, ma è necessaria una successiva purificazione che può effettuarsi con metodi diversi come ad esempio la dissoluzione selettiva con acidi dei metalli più elettropositivi (Ag, Fe, Sn, ecc.) codepositati al catodo.

L'indio può essere ottenuto con complicati procedimenti industriali di separazione dallo zinco grezzo insieme al quale si

trova mescolato in piccole quantità.
Il tallio viene ottenuto mediante processi elettrolitici o mediante riduzione del suo solfato o del suo cloruro che vengono estratti dalle polveri di arrostimento delle piriti.

19.4.4 Composti

a) Idruri. Sia il boro che l'alluminio formano idruri di tipo covalente. Del boro si conoscono numerosi idruri (più di dieci) detti borani; questi composti sono molto reattivi e sono facilmente decomposti dall'aria e dall'acqua.

Il diborano, B_2H_6, è il più semplice tra questi e per prepararlo si dispone di parecchi metodi uno dei quali consiste nel fare reagire l'idruro di litio, LiH, con trifluoruro di boro, BF_3 secondo la seguente reazione:

$$6\,LiH + 8\,BF_3 \rightarrow 6\,LiBF_4 + B_2H_6$$

Riscaldando il diborano tra 100 e 250°C si ottengono vari altri borani dalle formule generali B_nH_{2n-4} e B_nH_{2n-6} fino a $B_{10}H_{14}$ e $B_{10}H_{16}$.
La maggior parte dei borani si infiamma spontaneamente all'aria, tranne B_9H_{14} e $B_{10}H_{14}$; i borani hanno ricevuto un certo interesse come combustibili poiché le loro reazioni di combustione sono fortemente esotermiche. Si riporta come esempio la combustione di B_2H_6:

$$B_2H_6 + 3\,O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3\,H_2O \qquad \Delta H = -2165\ kJ/mol.$$

Questo composto si infiamma spontaneamente all'aria ed è decomposto rapidamente dall'acqua o da soluzioni acquose alcaline in acido borico e idrogeno:

$$E_d = E_a - E_c = 1{,}40 - (-0{,}26) = 1{,}66\ V$$

La reazione con ammoniaca in eccesso ad alte temperature fornisce la borazina (detta anche borazolo), $B_3N_3H_6$, composto che è formalmente simile al benzene (elettroni delocalizzati e carattere aromatico) ma molto più reattivo.

b) Ossidi. L'ossido di boro, B_2O_3, che si può ottenere dalla combustione del boro amorfo in atmosfera di ossigeno, si prepara dalla disidratazione (400°C) dell'acido ortoborico, H_3BO_3; si ha la formazione intermedia di acido metaborico $(HBO_2)_n$ e di acido tetraborico, $H_2B_4O_7$. I sali che più frequentemente si incontrano appartengono a questi due acidi.

L'ossido di boro è usato per la produzione del vetro borosilicato (resistente al calore) e può formare vetri con altri ossidi metallici.
L'ossido di alluminio, Al_2O_3, si ottiene riscaldando il metallo in presenza di aria o disidratando gli ossidi idrati. Questo ossido ha comportamento anfotero. L'idrossido di alluminio ha anch'esso proprietà anfotere che sono messe in evidenza dalle rezioni seguenti:

$$Al(OH)_3 + 3\ H_3O^+ \rightarrow [Al\ (H_2O)_6]^{3+}$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$$

Lo ione $Al(OH)_4^-$ è detto ione tetraidrosso alluminato.
Se alla soluzione di alluminato è addizionato dell'acido, come indicato dalla reazione che segue, si ha nuovamente la formazione di $Al(OH)_3$:

$$Al(OH)_4^- + H_3O^+ \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 2\ H_2O$$

L'ossido di alluminio, Al_2O_3, è molto stabile, come dimostra la sua entalpia di formazione, che è più negativa di quella di tanti ossidi metallici :

$$\Delta G_3° = 2 \cdot \Delta G_1° + (-\Delta G_2°) = 2 \cdot (-1{,}40F) + (-2{,}36F) = -5{,}16F < 0$$

È così stabile che l'alluminio elementare può ridurre molti ossidi metallici, in un processo a caldo detto alluminotermico:

$$2\,Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr \qquad \Delta H = -536\ kJ/mol$$
$$2\,Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe \qquad \Delta H = -829\ kJ/mol$$

Si conoscono due forme cristalline di Al_2O_3 anidro, α–Al_2O_3 e γ–Al_2O_3; la più nota e diffusa è la forma α o corindone.
L'ossido di gallio, Ga_2O_3, è anfotero come l'idrossido, $Ga(OH)_3$, mentre In_2O_3 e Tl_2O_3 sono ossidi basici.
Del tallio esiste anche l'ossido Tl_2O che è molto igroscopico e reagisce con acqua formando l'idrossido, TlOH, che è una base forte ed è solubile in acqua.

c) Alogenuri e altri composti. Il boro forma gli alogenuri BF_3, BCl_3, BBr_3 e BI_3. Il metodo per ottenere gli ultimi tre si basa sulla riduzione del B_2O_3 con carbone a temperature elevate in presenza dell'alogeno corrispondente; il fluoruro è prodotto per interazione dell'acido fluoridrico sull'ossido in presenza di acido solforico.

Tutti e quattro i trialogenuri sono molecole covalenti. In acqua formano acido ortoborico e si comportano da molecole accettrici (acidi di Lewis) per interazione con specie contenenti atomi donatori di elettroni come azoto e ossigeno.
Anche dell'alluminio si conoscono i quattro trialogenuri; di questi, solo il fluoruro ha carattere ionico, gli altri sono covalenti.

Reagiscono con acqua per dare il corrispondente acido alogenidrico.
Cloruro, bromuro e ioduro esistono allo stato di molecole dimere, sia in fase vapore che in soluzione di solventi come ad esempio il benzene. Le molecole dimere si rompono facilmente nel corso delle reazioni con molecole donatrici come gli eteri.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.5 Gruppo IV B (Gruppo 14)

A questo gruppo appartengono gli elementi carbonio (C), silicio (Si), germanio (Ge), stagno (Sn) e piombo (Pb). Il carbonio si differenzia notevolmente dagli altri elementi per alcune sue proprietà peculiari. Oltre ad essere l'elemento con più alta elettronegatività, come altri primi elementi di un gruppo, e quindi avere un comportamento da non metallo, forma catene, anche molto lunghe, di atomi con legami molto stabili carbonio–carbonio. Ha inoltre la proprietà di formare legami multipli con altri atomi di carbonio (C=C e C≡C), o con altri atomi (C=O, C=S e C≡N).

I composti del carbonio sono così numerosi da essere descritti e studiati nell'ambito della cosiddetta "Chimica Organica" (vedi Capitolo 20). Il silicio ha prevalente carattere da non metallo, il germanio è un semimetallo, mentre le caratteristiche da metallo sono più accentuate nello stagno e ben evidenziate nel piombo (Figura 19.8).

L'accentuarsi del carattere metallico è rilevabile sia in proprietà chimiche come la capacità crescente a formare ioni, che in proprietà fisiche, come la conducibilità elettrica e la malleabilità.

Negli ossidi infatti il legame elemento–ossigeno è covalente per i primi elementi ed ionico per stagno e piombo.

FIGURA 19.8 Gli elementi del gruppo 14 illustrano come aumenta il carattere metallico scendendo lungo un gruppo del sistema periodico: il carbonio è un non metallo, il silicio è un semimetallo e lo stagno e il

La Tabella 19.5 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

Essendo ns^2np^2 la configurazione elettronica esterna più stabile, per i composti ionici questa si ottiene con la perdita dei due elettroni p spaiati, mentre

piombo sono metalli. Il carbonio è mostrato qui nella forma di un crogiolo di grafite e il silicio di una barra cilindrica. Il piombo è presente come pallottole, un soldatino e una sfera, mentre lo stagno è presente sotto forma di trucioli di metallo.

TABELLA 19.5 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	C	Si	Ge	Sn	Pb
N. atomico	6	14	32	50	82
Configurazione elettronica esterna	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Raggio atomico (nm)	0,09	0,13	0,14	0,16	0,17
Raggio ionico (nm)	0,02	0,04	0,07	0,09	0,12
Potenziale (kJ/mol):					
Prima ionizzazione	1088	787	782	707	715
Seconda ionizzazione	2349	1570	1540	1396	1440
Elettronegatività (Pauling)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Temperatura di fusione (°C)	3367	1410	937	232	327
Temperatura di ebolliz. (°C)	4827	2355	2830	2270	1740
N. ossidazione	da −4 a +4	+4	+4	+2, +4	+2, +4
Colore	nero	grigio scuro	grigio bianco	bianco argento	grigio bluastro

per quanto riguarda i legami covalenti, si ha spesso la formazione di 4 legami con ibridizzazione sp^3. Questo tipo di ibridizzazione con geometria tetraedrica ed angoli di legame di circa 109° (vedi Capitolo 5) si ha per esempio nei composti CH_4, $SiCl_4$, SiH_4.

19.5.1 Proprietà generali

Del carbonio allo stato elementare sono note le importanti forme allotropiche **diamante** e **grafite** che hanno caratteristiche

completamente differenti. Il diamante, solido trasparente, è la sostanza naturale più dura[3] al mondo e non conduce la corrente elettrica, mentre la grafite, solido molto lucente, è tra le più morbide ed è un buon conduttore di corrente elettrica. Questo diverso comportamento può essere spiegato in base alla diversa struttura delle due forme cristalline. La grafite è costituita da strati di anelli esagonali di atomi di carbonio con ibridizzazione di tipo sp^2. Gli elettroni p spaiati non impegnati in legami formano un sistema mobile π non localizzato che rende possibile la conducibilità elettrica. Nel diamante gli atomi di carbonio sono legati tra di loro mediante legami covalenti in una struttura tetraedrica tipica dell'ibridizzazione sp^3 (vedi Inserto 10.1). Il diamante, per la sua durezza, ha proprietà abrasive mentre la grafite per la sua struttura a strati con legame debole tra gli strati, è nota come lubrificante. A pressione atmosferica, il diamante si trasforma abbastanza rapidamente in grafite a ca. 1500°C. La conversione della grafite in diamante sintetico richiede pressioni e temperature molto alte (ca. 100.000 atm, 2000°C). Quest'ultima sublima alla pressione di 1 atm e 3650°C, mentre fonde a 125 atm e 3800°C.

Esistono in natura due isotopi stabili del carbonio (^{12}C e ^{13}C) ed alcuni instabili. Tra questi ultimi si ricorda il ^{14}C (vedi Capitolo 18), utilizzato nella datazione di reperti archeologici.

INSERTO 19.1

*Nel 1985 sono state scoperte delle forme allotropiche del carbonio che sono state chiamate **fullereni** (Figura 19.9). La più importante tra di esse, costituita da molecole C_{60}, ha una struttura altamente simmetrica simile a quella di un*

pallone di calcio dove gli atomi di carbonio sono disposti in modo da formare 12 facce ideali pentagonali e 20 esagonali. Gli atomi di carbonio sono tutti ibridizzati sp^2, ma uno dei tre angoli di legame di ciascun atomo di carbonio si presenta distorto con un valore di 108°. Inoltre, per ogni atomo di carbonio è disponibile un orbitale p non ibridizzato in cui è presente un elettrone, in maniera simile a quanto accade nel benzene. È quindi possibile una interazione di tipo π (dovuta a questi 60 orbitali) estesa all'esterno e all'interno della superficie chiusa. Il C_{60} si forma nel ***nerofumo*** *ottenuto per combustione degli idrocarburi, ma nonostante sia presente in fenomeni così comuni come le combustioni, solo nel 1990 esso è stato sintetizzato in quantità significative (alcuni grammi) ed isolato come solido cristallino. Esistono altri tipi di fullereni con formule che possono arrivare fino a C_{400}, che presentano tutti un numero pari di atomi di carbonio e sono materiali promettenti dal punto di vista delle applicazioni tecnologiche.*

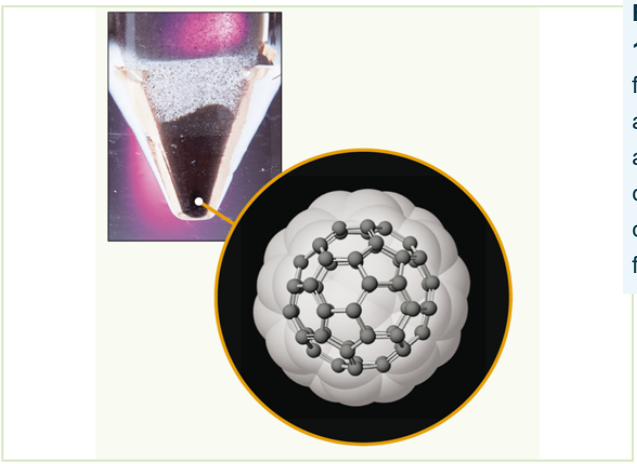


FIGURA 19.9 La forma allotropica del carbonio chiamata fullerene.

Il silicio ha, come il germanio e la forma α dello stagno, una struttura cristallina tipo diamante; è di colore grigio–nero ma può essere ottenuto anche come polvere bruna microcristallina. Quest'ultima, però, non è una sua forma allotropica. È, come pure il germanio, un ottimo semiconduttore, non reagisce con l'aria a

[3] La durezza dei materiali si determina utilizzando una scala empirica di confronto. La più importante è quella proposta da **Mohs** costituita da alcuni minerali in ordine di durezza crescente. Essi sono: 1) talco, 2) gesso, 3) calcite, 4) fluorite, 5) apatite, 6) ortoclasio, 7)

temperature ordinarie ma solo a caldo, e per effetto di questa reazione la sua superficie viene ricoperta da un sottile strato di ossido. A temperature elevate reagisce con l'azoto e con il cloro formando rispettivamente il nitruro, Si_3N_4, ed il cloruro, $SiCl_4$. Si combina poi con molti altri metalli formando i siliciuri e nella sua forma cristallina viene attaccato dall'acido fluoridrico formando tetrafluoruro di silicio. Non reagisce con gli acidi nitrico, cloridrico e solforico ma si scioglie in soluzioni acquose di soda caustica con conseguente formazione di silicato di sodio e idrogeno gassoso. Sono noti tre isotopi naturali (^{28}Si, ^{29}Si e ^{30}Si) ed alcuni radioattivi (per esempio ^{32}Si) i cui tempi di dimezzamento vanno da alcuni secondi a 650 anni per il ^{32}Si.

quarzo, 8) topazio, 9) corindone, 10) diamante.

Il germanio, di colore bianco argenteo lucido, è duro e fragile. Quando viene riscaldato in atmosfera di ossigeno a 730°C si ossida parzialmente, non viene attaccato da soluzioni diluite di acidi o di basi ma reagisce con NaOH fuso dando germanati. Sotto forma di polvere grigia opaca reagisce con il cloro per dare tetracloruro, $GeCl_4$. Le proprietà elettriche che hanno permesso l'utilizzo del germanio in elettronica sono la sua elevata resistenza specifica a temperatura ambiente ed il piccolo intervallo tra la sua banda di valenza interamente occupata e quella di conduzione. Sono noti isotopi naturali (^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge, ^{76}Ge) e radioattivi (ad es. ^{68}Ge, ^{71}Ge, ^{77}Ge) che hanno tempi di dimezzamento molto piccoli.

Dello stagno sono note due forme allotropiche (α–Sn grigio e β–Sn bianco) di cui la più comune è quella β con una struttura cristallina tetragonale con cella elementare a corpo centrato,

mentre quella α, ha, come si è detto, una struttura cristallina di tipo diamante. Lo stagno α si ottiene da quello β per raffreddamento lento al di sotto di 13,2°C. La differenza sostanziale tra le due forme allotropiche consiste nel fatto che la forma β ha proprietà metalliche, mentre quella α ha proprietà non metalliche e semiconduttrici. Lo stagno si ossida per azione dell'aria e dell'ossigeno ad elevate temperature in SnO_2 e reagisce con acido cloridrico a caldo per dare cloruro stannoso e idrogeno e con acido nitrico per dare un ossido idrato insolubile di stagno (IV). Può inoltre reagire con il cloro per dare $SnCl_4$ volatile, si scioglie a caldo in HBr ed HI, ma è difficilmente attaccato da HF. Si conoscono dieci isotopi naturali (^{112}Sn, $^{114/120}Sn$, ^{122}Sn, ^{124}Sn) ed isotopi radioattivi (ad esempio ^{113}Sn, ^{121}Sn). Questi ultimi hanno generalmente dei tempi di dimezzamento piccoli.

Il piombo ha struttura cristallina a facce centrate, il suo colore varia dal bianco al grigio bluastro, è molle e malleabile ma poco duttile. La sua bassa reattività all'aria si deve alla formazione di un sottile strato superficiale di ossido; PbO è ottenuto all'aria per riscaldamento a 700–800°C. Soluzioni di acido cloridrico lo attaccano lentamente formando $PbCl_2$, mentre è attaccato molto rapidamente dall'acido nitrico con formazione di $Pb(NO_3)_2$. A differenza di $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ è solubile. A temperatura ambiente non reagisce con l'acido solforico concentrato (ca. 70%) per formazione di un sottile strato di $PbSO_4$ che lo protegge, mentre reagisce all'aria con acidi organici come l'acido acetico formando acetato di piombo solubile.

FIGURA 19.10 I cristalli di quarzo possono essere cresciuti dalla silice ad alte temperature sotto pressione in una autoclave. Qui essi vengono rimossi dall'autocalve.

Si conoscono diversi isotopi naturali e radioattivi (ad esempio ^{205}Pb, ^{214}Pb). Il piombo è un veleno che può accumularsi nelle ossa del corpo umano e la sua espulsione può durare anche anni. In caso di avvelenamento cronico (**saturnismo**) si accusa una forte debolezza accompagnata da crampi addominali, anemia e talvolta da paralisi e disturbi psichici. Nei bambini la patologia può essere ancora più grave (**encefalopatia**).

FIGURA 19.11 Varie forme di quarzo. Il quarzo puro incolore era utilizzato già nell'età della pietra come materiale ornamentale. Attualmente il quarzo è sfruttato per le sue proprietà elettriche negli orologi e nelle radio. La varietà più rara e costosa è l'ametista viola in cui sono contenute varie impurezze.

19.5.2 Fonti e preparazione

Il carbonio, oltre che nelle sue forme allotropiche (grafite, diamante e fullereni), si trova nei carboni fossili (antracite, litantrace, lignite e torba). Inoltre può essere ottenuto allo stato di microcristalli grafitici per decomposizione termica del nerofumo in assenza di aria e per combustione parziale dei suoi composti, come ad esempio si può osservare nelle seguenti reazioni:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-1}} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Per la sua elevata reattività il silicio non si trova libero in natura, ma come silicato (SiO_3^{2-}) nelle rocce ignee e nell'argilla o sotto forma di SiO_2 (sabbia e quarzo, vedi Figure 19.10 e 19.11). Gli atomi di Si e O in SiO_2 sono legati in modo tale da formare un grande reticolo (Figura 19.12). Il silicio si prepara per riduzione di SiO_2 con carbone coke in forno elettrico:

$$NaO_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + O_2$$

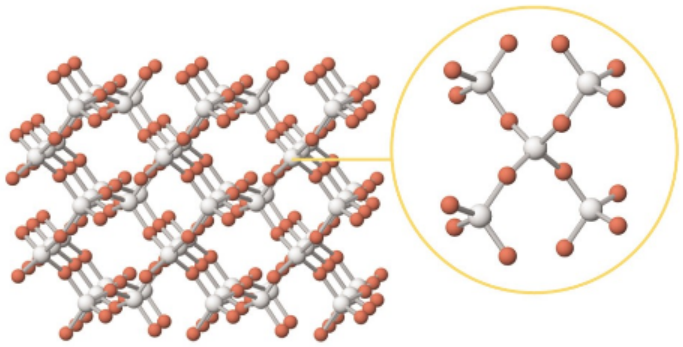


FIGURA 19.12 Struttura di SiO_2.

Usando un eccesso di SiO_2, si impedisce la formazione di quantità variabili di SiC. Da questa reazione condotta in presenza di Fe viene prodotta una lega di ferro e silicio detta ferro–silicio:

$$2\,C_3H_7NO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,C_3H_4O_3 + 2\,NH_3$$

Questa lega è usata per preparare materiali resistenti alla corrosione.
Si può ottenere Si puro al 98% per riduzione ad elevata temperatura dell'esafluorosilicato di potassio o di sodio, con potassio o sodio, rispettivamente:

$$K_2SiF_6 + 4\,K \rightarrow 6\,KF + Si$$

Silicio molto puro, usato nell'industria dei semiconduttori, è ottenuto preparando $SiCl_4$ secondo la reazione:

$$Q_P = Q_V + \Delta n \bullet RT$$

Questo prodotto è purificato per distillazione, quindi è sottoposto a riduzione con Hg:

$$SiCl_4 + 2\,Hg \rightarrow 2\,HgCl_2 + Si$$

Silicio purissimo per usi elettronici si ottiene utilizzando una tecnica di purificazione detta di raffinazione o fusione a zone.
Il germanio si trova in piccole quantità nei minerali a base di solfuri, ma si ottiene prevalentemente dalla polvere proveniente dalla lavorazione dello zinco. Si trova anche nella germanite, un raro minerale dell'Africa sud–occidentale. Trattando i minerali che lo contengono con HCl o Cl_2, si ottiene $GeCl_4$. Dopo distillazione, questo composto (p. eb. 83,1°C) è convertito nell'ossido GeO_2; per riduzione di quest'ultimo con idrogeno a ca. 530°C si ottiene Ge molto puro:

$$GeO_{2(s)} + 2\,H_{2(g)} \xrightarrow{\text{ca. } 530°C} Ge_{(s)} + 2\,H_2O$$

Il germanio è un ottimo semiconduttore e, come per il silicio, l'alto grado di purezza necessario per il suo uso in elettronica richiede l'ulteriore purificazione finale per raffinazione a zone.
Lo stagno si trova in natura sotto forma di ossido e la sua fonte principale è il minerale cassiterite (SnO_2) da cui si estrae per riduzione con carbone a 1200–1300°C. Tuttavia, notevoli quantità di stagno sono recuperate da oggetti utilizzati, come la latta e le leghe (ad esempio la lega Sn/Pb per saldature). Si sottopone a raffinazione per elettrolisi.
Il minerale più importante da cui si ottiene fin dai tempi più antichi oltre il 95% di piombo è la galena (PbS), prodotto di scarso interesse.
Il piombo è prodotto industrialmente per riduzione con coke dell'ossido di piombo ottenuto per arrostimento all'aria della galena:

$$2\,PbS + 3\,O_2 \xrightarrow{t > 360°C} 2\,PbO + 2\,SO_2$$

$$2\,PbO + C \xrightarrow{t > 900°C} 2\,Pb + CO_2$$

19.5.3 Usi

La grafite è utilizzata per produrre elettrodi per pile e celle di elettrolisi, mine per matite e materiale per spazzole di motori elettrici, come lubrificante sospeso nella nafta. Il carbonio proveniente da residui animali e vegetali (detto carbone attivo) viene usato per eliminare molecole organiche inquinanti disciolte nell'acqua e per decolorare alcune bevande alcoliche. Esso infatti ha delle grandi capacità adsorbenti poiché presenta una vasta superficie reticolare. Il nerofumo che si ottiene dalla combustione incompleta di idrocarburi viene utilizzato per diminuire l'elasticità della gomma ed aumentarne la resistenza alla trazione. Può anche essere usato nella produzione di cartoni ed inchiostri neri.

Il silicio viene utilizzato nella produzione di chips di calcolatori e transistor che hanno il vantaggio di resistere alla alte temperature. Esso viene anche usato come indurente in molte leghe e nella produzione di celle solari.

Il quarzo, che come abbiamo visto è una delle forme cristalline della silice, SiO_2, viene usato in strumenti ottici e per la produzione di porcellane. Tra i vari silicati sono di particolare importanza quelli utilizzati per la produzione di vetri, ceramiche, laterizi e cementi.

Il germanio viene usato nella produzione di transistors e di obiettivi e vetri che sono utilizzati nei microscopi grazie alla loro alta trasparenza.

L'uso principale dello stagno consiste nella produzione di latta e leghe per rivestimenti (il peltro, attualmente, è una lega di Sn/Sb/Cu).
Tra le varie utilizzazioni del piombo si ricordano la produzione di griglie per accumulatori, di condutture e lastre, di vernici e pigmenti.

19.5.4 Composti

Composti del carbonio

Il carbonio è l'elemento che forma il maggior numero di composti. I suoi composti inorganici si possono suddividere in ossidi, carbonati, composti azotati, composti solforati, carburi e alogenuri.

a) Ossidi e Carbonati. Gli ossidi conosciuti sono due: il monossido, CO, ed il biossido, CO_2.

CO è un gas inodore, incolore e molto tossico poiché reagisce con l'emoglobina del sangue formando un composto più stabile di quello formato dalla stessa emoglobina con l'ossigeno. Di conseguenza viene inibita la funzione principale dell'emoglobina che è quella di trasportare e cedere ossigeno ai vari tessuti. CO si forma per i processi di combustione condotti in difetto di aria.
Un esempio è la reazione di combustione dell'idrocarburo aromatico benzene:

$$C_6H_6 + 9/2\ O_2 \rightarrow 6\,CO\uparrow + 3\ H_2O$$

In eccesso di aria si ha:

$$C_6H_6 + 15/2\ O_2 \rightarrow 6\,CO_2\uparrow + 3\ H_2O$$

Industrialmente si ottiene CO gassificando il coke con vapor d'acqua secondo la seguente reazione:

$$\text{pE di } Al(ClO_4)_3 = \frac{325{,}1 \text{ g}}{3} = 108{,}4 \text{ g}$$

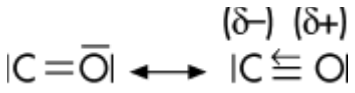
I prodotti di tale reazione possono essere utilizzati per ottenere metanolo allontanando la polvere di carbonio non reagita e arricchendo la miscela dei gas reagenti con H_2:

$$CO + 2\,H_2 \underset{}{\overset{\text{1atm, 400°C}}{\rightleftarrows}} CH_3OH$$

La molecola di CO è molto stabile, tuttavia in presenza di O_2 reagisce formando CO_2:

$$K_{ps} = [Cu^{2+}]\,[IO_3^-]^2$$

Questa reazione è catalizzata dal platino ed una sua applicazione si ha nelle marmitte catalitiche che permettono di trasformare in CO_2 il CO presente nei gas di scarico delle autovetture. La molecola di CO può essere rappresentata mediante le seguenti formule di risonanza:



Da base di Lewis debole, il CO può reagire con metalli di transizione che hanno orbitali d liberi dando origine a composti detti metallo–carbonili. Questi composti hanno formula generale $M_m(CO)_n$ (es. $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$) in cui il metallo ha formalmente numero di ossidazione zero. In questi

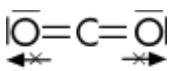
composti esiste un legame di tipo σ che viene formato tra l'atomo di carbonio del CO ed il metallo mediante compartecipazione del doppietto localizzato sul carbonio. Inoltre il metallo retrodona parte della carica negativa così accumulata ad un orbitale vuoto p del carbonio, formando un legame di tipo π che va a rafforzare l'interazione globale con il carbonio.
I metallo–carbonili possono esistere in condizioni normali come solidi o liquidi ed in genere i solidi sono abbastanza volatili e sublimano a temperature relativamente basse; sono solubili in solventi organici non polari o poco polari e insolubili in acqua a causa dei legami covalenti presenti nella loro struttura.
Due formule di struttura che schematizzano il legame dei metallo–carbonili sono le seguenti:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\,HOCl$$

Il biossido di carbonio, CO_2, è una molecola con struttura lineare in cui il carbonio è ibridizzato sp.
Per esso possono essere scritte varie formule risonanti:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

La molecola non presenta momento dipolare risultante. Si ricorda infatti che il momento dipolare è una grandezza vettoriale e quindi, nonostante la presenza di due legami carbonio–ossigeno polari, poiché essi sono a 180° uno rispetto all'altro, il momento risultante sarà nullo:



$$\mu = 0$$

CO_2 è un gas incolore ed inodore, più pesante dell'aria e facilmente solubile in acqua (ad 1 atm e 0°C, si disciolgono 1,7 l di CO_2 per litro di acqua). Parte del CO_2 prodotto è usato nella preparazione delle bibite gassate e per spegnere gli incendi (estintori).
È noto l'uso del biossido di carbonio solido (ghiaccio secco), che sublima a ca. –78°C a pressione atmosferica, come refrigerante (per cibi, gelati).
In laboratorio si può ottenere CO_2 trattando $CaCO_3$ con HCl, acido più forte dell'acido carbonico ($H_2O + CO_2$):

$$NO_3^- + 3\ Fe^{2+} + 4\ H^+ \rightarrow NO\uparrow + 3\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

Industrialmente si ottiene CO_2 per decomposizione termica del $CaCO_3$:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

CO_2 ha carattere acido e forma facilmente con basi come NaOH e KOH idrogeno carbonato o carbonato di sodio e di potassio, rispettivamente:

$$CO_{2(g)} + KOH_{(s)} \rightarrow KHCO_{3(s)}$$
$$CO_{2(g)} + 2\ KOH_{(s)} \rightarrow K_2CO_{3(s)} + H_2O$$

Pertanto, esponendo all'aria KOH solido, si ottiene una carbonatazione superficiale.
In acqua, CO_2 prende parte all'equilibrio:

$$C_{(s)} + 2\ NO_{(g)} \rightleftarrows CO_{2\,(g)} + N_{2\,(g)}$$

I sali di questo anione sono detti **idrogenocarbonati** (nome d'uso bicarbonato). Gli idrogenocarbonati, per riscaldamento, si trasformano in carbonato:

$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2 \text{ (HONO)}$$

La specie HCO_3^- in soluzione si comporta da anfolita o anfotero. In acqua si hanno gli equilibri:

$$\text{g di } CH_3COOH = \frac{155 \text{ g} \cdot 96{,}5}{100} = 150 \text{ g}$$

I sali dello ione CO_3^{2-} sono detti carbonati (ad es. Na_2CO_3, $CaCO_3$, $BaCO_3$). I carbonati di sodio e di potassio sono solubili in acqua, mentre quelli di calcio e di bario sono insolubili.
Il $CaCO_3$ per riscaldamento si decompone formando l'ossido di calcio (calce viva):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

Le soluzioni acquose dei carbonati hanno pH basico:

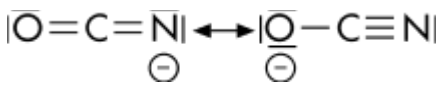
$$Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na^+ + CO_3^{2-}$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

b) Composti con l'azoto. I più semplici composti sono i cianuri, sali dello ione CN^- (ad esempio KCN, cianuro di potassio). Formalmente possono essere considerati derivati dell'acido cianidrico, HCN, acido molto debole ($K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-10}$). La formula di struttura dell'acido cianidrico è la seguente:

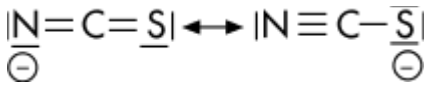
$$H-C\equiv N|$$

Sia l'acido che i suoi sali sono molto solubili in acqua ed estremamente velenosi. Il cianuro infatti forma dei complessi molto stabili con il ferro dell'emoglobina del sangue, impedendo a quest'ultima di esercitare la funzione di trasportatrice e scambiatrice di ossigeno.

Per blanda ossidazione di CN^- in ambiente acquoso si ottiene il **cianato**, CNO^-, formalmente derivato dall'acido cianico che è un acido debole ed instabile. La sua struttura può essere rappresentata dalle seguenti formule di risonanza:



c) Composti con lo zolfo. È importante il solfuro di carbonio, CS_2, che è un liquido volatile (bolle a 46°C), incolore, molto velenoso, usato per la produzione del **rayon** e di prodotti chimici. I solfocianuri o tiocianati, sali dello ione CNS^- (ad esempio $Pb(CNS)_2$, tiocianato di piombo), possono essere considerati formalmente derivati dall'acido tiocianico, HCNS. L'**anione tiocianato** può essere rappresentato con le seguenti formule di struttura risonanti:



d) Carburi. Sono composti binari del carbonio con elementi meno elettronegativi. Si distinguono in carburi ionici, carburi interstiziali e carburi covalenti e si preparano dall'interazione ad alta temperatura (ca. 200°C) del carbone con l'elemento o un suo ossido.

Esempio di carburo ionico [contenente lo ione carburo $(-C{\equiv}C-)^{2-}$] è il carburo di calcio, CaC_2, usato per la produzione del fertilizzante azotato calciocianamide, Ca(NCN). Nei carburi interstiziali, formati prevalentemente con metalli di transizione,

gli atomi di C occupano siti vuoti del reticolo compatto del metallo (es. TiC).
I carburi covalenti sono composti che il C forma con elementi di elettronegatività più vicina alla sua. Esempio importante è il carburo di silicio (SiC), chimicamente inerte e molto duro, usato come abrasivo (carborundum).

e) Alogenuri. Sono noti i quattro tetralogenuri, CF_4, CCl_4, CBr_4, CI_4; i primi due sono stabili mentre gli ultimi due sono molto meno stabili.

Composti del silicio

Uno dei composti più importanti del silicio è il biossido di silicio, SiO_2 (nome d'uso, **silice**), che può esistere in 12 forme cristalline diverse, tra cui le principali sono il quarzo α, la tridimite e la cristobalite. Il quarzo è la forma più diffusa e stabile a temperatura ambiente ed è il componente prevalente nel **granito**. SiO_2 è un solido covalente macromolecolare costituito da unità tetraedriche; è duro, poco reattivo ed insolubile in acqua (vedi Paragrafo 19.5.2).
Degli acidi, il solo con cui reagisce è l'acido fluoridrico (HF) formando SiF_4. Per trattamento con acqua di questo composto si forma l'acido silicico, H_4SiO_4:

$$SiCl_4 + 2\,Hg \rightarrow 2\,HgCl_2 + Si$$

SiO_2 è un ossido acido che può reagire dunque con soluzioni acquose di idrossidi o con ossidi basici come quelli dei metalli del gruppo I A dando silicati.
Il silicio, reagendo con l'idrogeno, forma una classe di composti, i **silani**, la cui formula generale è Si_nH_{2n+2} ($n \leq 6$). Tali composti sono tanto meno stabili quanto maggiore è n ed esposti all'aria o

all'acqua bruciano dando H_2 e silice disidratata colloidale. Il più semplice di questi composti è il monosilano, SiH_4.
Composti di esteso interesse per le loro varie applicazioni sono i **siliconi**. Sono polimeri costituiti da catene silicio–ossigeno con gruppi alchilici, per lo più metilici ($-CH_3$), attaccati al silicio (**silossani**).
Possono essere ottenuti dall'interazione con acqua dei derivati alchilici (prevalentemente metilici, come si è detto) di clorosilani (gli atomi di idrogeno sono sostituiti da cloro e da gruppi organici):

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 4\ H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2\ H_3O^+ + 2\ Cl^-.$$

La successiva polimerizzazione produce siliconi contenenti unità $(CH_3)SiO$ in catene di lunghezza variabile, che hanno struttura tridimensionale come schematizzato in Figura 19.13:

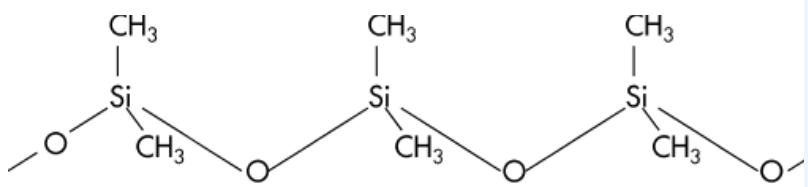


FIGURA 19.13 Esempio di struttura polimerica di silicone.

I siliconi hanno la proprietà in genere di essere idrofobi, termoresistenti, isolanti e chimicamente inerti. Sono molto usati come lubrificanti, isolanti, agenti protettivi (Figura 19.14). Vengono però attaccati da basi forti o dall'acido fluoridrico. Importanti composti del silicio con l'alluminio (alluminosilicati) sono le **argille**, componenti essenziali del terreno. Esse sono la materia prima

FIGURA 19.14 Alcuni esempi di siliconi, polimeri con unità

di mattoni e ceramiche di vario tipo. In Figura 19.15 si può osservare la struttura della caolinite, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, costituente principale dell'argilla della porcellana che viene chiamata caolino.

Altri composti molto utilizzati sono le **zeoliti**, tectoalluminati cristallini e porosi, naturali e artificiali. Trovano applicazione nella detergenza come addolcitori di acqua, come catalizzatori di cracking, di ossidazione, di isomerizzazione, ecc.

Composti del germanio

Del germanio si conoscono due stati di ossidazione il II ed il IV, ma i composti di Ge(II) sono instabili e non ben caratterizzati. Il monossido, GeO, è facilmente ossidato all'aria, e può essere ottenuto per riscaldamento a ca. 1000°C di una miscela di polvere di Ge e GeO_2. A temperature superiori ai 700°C dismuta rapidamente in Ge e GeO_2. Quest'ultimo, come SiO_2, si trova in molteplici forme cristalline. Viene attaccato lentamente a freddo dall'acido solforico e dall'acido cloridrico, mentre viene attaccato rapidamente, a temperatura ambiente, da agenti ossidanti come acido nitrico e perossido di idrogeno e si scioglie facilmente in soluzioni di basi forti.

Il biossido di germanio, GeO_2, si può ottenere come prodotto intermedio nella preparazione del

ripetitive —Si—O—.

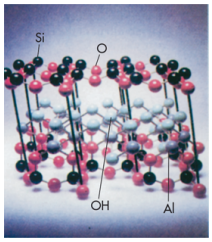


FIGURA 19.15 Un modello di caolinite, un alluminosilicato. Ogni atomo di Si (nero) è circondato tetraedricamente da atomi di O (rosa) per dare anelli costituiti da sei atomi di Si e sei atomi di O. Lo strato di ioni Al (celeste) è unito, attraverso atomi di O, agli anelli Si—O. Gli ioni idrossido (celeste chiaro) agiscono da ponte tra gli ioni Al. Il risultato finale è una struttura a strati che conferisce alle argille scorrevolezza e lavorabilità quando sono bagnate.

metallo a partire dai suoi minerali ed esiste in tre forme: esagonale, solubile in acqua, tetragonale e vetrosa.
Composti abbastanza comuni del germanio(IV) sono gli alogenuri che hanno proprietà simili a quelle dei corrispondenti composti del silicio.

Composti dello stagno e del piombo

Dello stagno si conoscono composti stannosi (Sn II) e stannici (Sn IV). L'ossido di Sn(II) è poco più basico ed ionico dell'ossido di Sn(IV). Sn(II) è un riducente, facilmente ossidabile a Sn(IV) che in presenza di ioni cloruro forma il composto $SnCl_4$, ed in eccesso di questi ioni l'anione $SnCl_6^{2-}$.
Lo ione idratato $[Sn(OH_2)_n]^{2+}$ è un acido di Brönsted e si trasforma facilmente nella specie $[Sn(OH)(OH_2)_{n-1}]^+$.
I composti di Pb(II) sono più stabili dei composti di Pb(IV) che è un ossidante. Degli ossidi di piombo, i più importanti sono il monossido, PbO, l'ossido misto Pb_3O_4 e PbO_2. Del PbO si conoscono una forma gialla ed una forma rossa (litargirio) largamente usata per la preparazione di vetri al piombo e di vernici per ceramiche.
Il rosso Pb_3O_4 (usualmente indicato come **minio**), costituito da Pb(II) e Pb(IV), è rappresentabile come $2PbO \cdot PbO_2$. È utilizzato per la preparazione di vernici antiruggine (per strutture in ferro e in acciaio).
PbO_2 è usato come ossidante e nelle batterie al piombo.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.6 Gruppo V B (Gruppo 15)

19.6.1 Proprietà generali

Gli elementi sono caratterizzati da una configurazione elettronica esterna del tipo ns^2np^3, con gli orbitali np semivuoti. I valori dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica evidenziano la particolare stabilità di questa configurazione elettronica che consiste in un sottolivello completamente riempito (s^2) ed in uno semiriempito (p^3). Tale configurazione consente agli elementi del gruppo di avere un diverso comportamento chimico a secondo del loro numero di ossidazione formale (n.o.) che può variare da −3 (quando gli orbitali np sono completamente pieni) ai valori +3 e +5 (quando gli orbitali sono parzialmente o totalmente vuoti). Gli esempi che seguono indicano chiaramente questo fatto:

NH_3	$AsCl_3$
(n.o. N=−3)	(n.o. As=+3)
N_2O_3	$SbCl_5$
(n.o. N=+3)	(n.o. Sb=+5)
N_2O_5	Bi_2O_3
(n.o. N=+5)	(n.o. Bi=+3)
	BiO_3^-
	(n.o. Bi=+5)

Scendendo lungo il gruppo, diminuisce la tendenza a formare composti in cui gli elementi presentano il numero di ossidazione formale più alto (+5). I composti di antimonio(III) e soprattutto

di bismuto(III) sono più comuni e più stabili rispetto a quelli in cui l'arsenico ed il bismuto compaiono con numero di ossidazione formale +5. BiO_3^- è un potente agente ossidante. Poiché l'elettronegatività, così come l'energia di ionizzazione, diminuisce sensibilmente scendendo lungo il gruppo, solo i primi elementi (azoto, fosforo e arsenico) possono essere considerati non metalli. L'antimonio, che ha proprietà comuni sia ai metalli che ai non metalli, è considerato usualmente un semimetallo. Il bismuto, infine, ha proprietà più vicine a quelle dei metalli. Pertanto, passando dall'azoto al bismuto, le proprietà chimiche degli elementi del gruppo VB presentano differenze sostanziali, pur nell'analogia formale dei numeri di ossidazione e dei rapporti di combinazione dei composti ai quali questi elementi danno luogo.
I legami in molti composti di questi elementi sono di tipo covalente, legami di tipo ionico si hanno nei composti del bismuto(III).
Gli elementi del gruppo hanno tre elettroni in meno rispetto alla configurazione elettronica dei gas nobili; pertanto essi possono formare 3 legami covalenti mettendo in compartecipazione tre elettroni esterni e raggiungendo così la configurazione elettronica otteziale. In molti loro composti, però, questi elementi formano un numero di legami maggiore di tre. Nel pentacloruro di fosforo, per esempio, uno degli elettroni ns deve essere "promosso" in uno degli orbitali vuoti (n–1)d e l'elettrone ns rimasto, i tre elettroni np e l'elettrone (n–1)d si ibridizzano, con formazione di cinque orbitali sp^3d, disposti ai vertici di una bipiramide trigonale. L'azoto, avendo solo quattro orbitali esterni (l'orbitale *2s* e i tre orbitali *2*p), può formare al massimo quattro legami covalenti a coppia di elettroni (come negli ioni ammonio e nitrato in cui

assume numero di ossidazione formale rispettivamente −3 e +5). Tutti gli altri elementi del gruppo hanno a disposizione, come già detto, nove orbitali di valenza di cui uno di tipo s, tre p e cinque d e possono formare dunque un numero di legami covalenti maggiore di quattro.

19.6.2 Fonti

A temperatura ambiente gli elementi del gruppo sono tutti solidi tranne l'azoto. Sono tutti presenti in natura allo stato elementare, tranne il fosforo che viene conservato in acqua perché subisce facilmente autocombustione all'aria.
La Tabella 19.6 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

TABELLA 19.6 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	N	P	As	Sb	Bi
N. atomico	7	15	33	51	83
Configurazione elettronica esterna	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Raggio atomico (nm)	0,09	0,13	0,14	0,16	0,17
Raggio ionico (nm)	0,13	0,35	0,46	0,62	0,96
Potenziale di prima ionizzazione (kJ/mol)	1406	1063	966	833	774
Elettronegatività (Pauling)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Temperatura di fusione (°C)	−210	44	817	631	271
Temperatura di ebolliz. (°C)	−196	280	613 (sublima)	1750	1560
N. ossidazione	−3,−2,−1,+1,+3 +5	−3,+3 +5	−3,+3,+5	−3,+3,+5	+3
Colore	incolore	rosso e bianco	grigio	bianco grigio	bianco grigio

L'azoto, gas incolore e inodore, costituisce mediamente il 78% in volume dell'aria. Esso è molto diffuso sotto forma di $NaNO_3$ (sodio nitrato) in giacimenti dovuti a deiezioni di uccelli (guano del Cile) e nel mondo organico sotto forma di proteine.

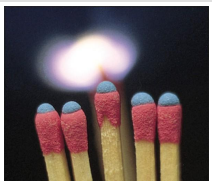
Esistono più di 200 minerali differenti contenenti fosforo, che costituisce lo 0,14% della crosta terrestre, sotto forma di fosforite, $Ca_3(PO_4)_2$. Altri minerali importanti sono la idrossiapatite, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, e la fluoroapatite, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Il fosforo è un solido covalente che presenta diverse forme allotropiche. Queste forme sono comunemente chiamate fosforo bianco (molto tossico), fosforo rosso e fosforo nero a causa del loro colore (Figura 19.16 e Figura 19.17).
Arsenico, antimonio e bismuto sono elementi noti sin dall'antichità, sebbene non siano abbondanti in natura ma presenti in tracce come solfuri in alcuni minerali.

19.6.3 Preparazione ed usi

FIGURA 19.16 Il fosforo bianco e il fosforo rosso sono due forme allotropiche dell'elemento. Il fosforo bianco è costituito da molecole P_4; il fosforo rosso da unità P_4 legate tra loro a formare una catena.

L'azoto elementare esiste come molecola biatomica molto stabile ed inerte, caratterizzata da un triplo legame (uno di tipo σ e due di tipo π). Si ottiene industrialmente per distillazione frazionata di aria liquida. Poiché N_2 ha un punto di ebollizione (–195,8°C) inferiore a quello di O_2 (–183,0°C) esso è più volatile ed evapora nelle frazioni di testa. Azoto molto puro si può ottenere per decomposizione termica di alcuni composti, come il nitrito di ammonio:

$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow CO + H_2O$$



L'uso prevalente dell'azoto è nella sintesi dell'ammoniaca secondo la seguente reazione che sarà discussa in seguito:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

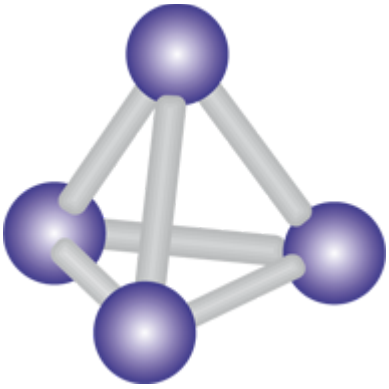
L'azoto, per la sua inerzia chimica, è usato per produrre atmosfere inerti (cioè non ossidanti), per conservare cibi e vini e per pressurizzare cavi elettrici e telefonici. Poiché l'azoto viene facilmente liquefatto, sotto forma di liquido è utilizzato come refrigerante per es. per conservare campioni biologici (sangue, tessuti ecc.).

FIGURA 19.17 I fiammiferi svedesi (di sicurezza) contengono separatamente zolfo (3-5%) e $KClO_3$ (45-55%) nella testa e fosforo rosso nella striscia da strofinare.

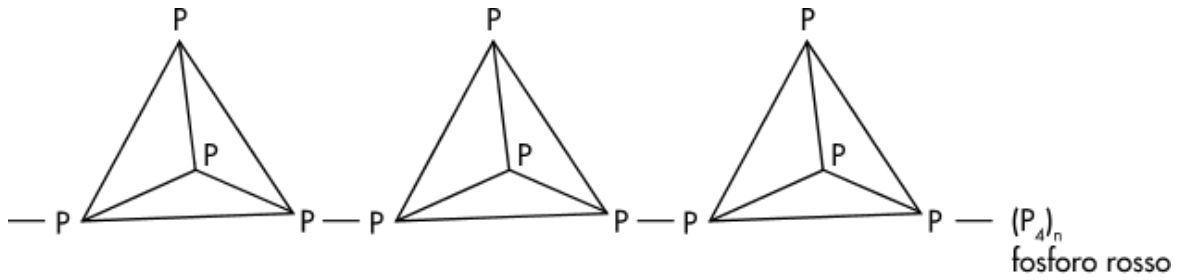
Il fosforo è ottenuto per riduzione a 1500°C del fosfato di calcio con coke, miscelato con sabbia (SiO_2):

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C \rightarrow P_{4(g)} + 6\,CaSiO_3 + 10\,CO$$

Condensando i vapori si ottiene fosforo bianco, P_4, dalla consistenza cerosa che fonde a 44°C e si incendia a ca. 35°C. La struttura del fosforo bianco è la seguente:



Riscaldando il fosforo bianco, P_4, a ca. 300°C si ottiene la forma allotropica detta fosforo rosso, poco tossico e più stabile; non si incendia all'aria sotto i 240°C. Quest'ultimo è costituito da catene polimeriche di tetraedri legati mediante ponti P–P:



Una terza forma allotropica è il fosforo nero, ancora meno reattivo del fosforo rosso, che ha struttura stratiforme e che può essere ottenuto dal fosforo bianco per riscaldamento sotto alte pressioni. Il fosforo è usato principalmente nella produzione dei fiammiferi in cui il fosforo rosso e l'ossidante $KClO_3$ vengono miscelati e supportati su bastoncini di legno o cera (Figura 19.17). Il fosforo è contenuto nello scheletro, nelle membrane cellulari (fosfolipidi), negli acidi nucleici, nell'ATP usato dagli organismi viventi per produrre energia (vedi Paragrafo 21.7) ed in numerosi pesticidi (esteri fosforici).

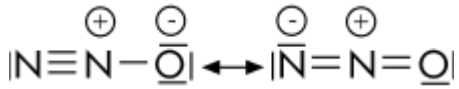
Arsenico, antimonio e bismuto vengono preparati a partire dai loro ossidi per riduzione con idrogeno o carbone, e trovano il loro principale impiego nella produzione di leghe.

19.6.4 Composti

a) Ossidi e ossoacidi. Dell'azoto, meno elettronegativo dell'ossigeno, si conoscono cinque ossidi, in cui esso possiede numeri di ossidazione positivi da +1 a +5. Le loro formule sono: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 (N_2O_4), N_2O_5. I primi due sono neutri, gli altri sono acidi.

N_2O: monossido di diazoto (nome d'uso ossidulo o protossido di azoto, noto anche come gas esilarante). Gas incolore, stabile, con temperatura di ebollizione di –88°C.

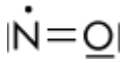
La struttura è lineare e può essere descritta dalle seguenti formule limite risonanti:



Si può preparare per riscaldamento del nitrato di ammonio, secondo la seguente reazione:

$$p = p^\circ_A \bullet X_A = p^\circ_{benz} \bullet X_{benz}$$

NO: ossido di azoto. Gas incolore con punto di ebollizione di –152°C. La molecola è paramagnetica e la sua struttura elettronica può essere descritta dalla seguente formula, anche se potrebbero essere scritte molte altre formule di risonanza:

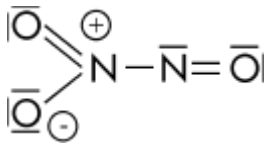


Questo ossido si può preparare per sintesi diretta da azoto ed ossigeno ad alta temperatura; industrialmente si prepara per ossidazione catalitica dell'ammoniaca con aria. È un inquinante dell'atmosfera.

N_2O_3: triossido di diazoto. Questo ossido, noto solo allo stato solido e liquido (p.eb. 3,5°C), si dissocia facilmente formando NO ed NO_2:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O$$

(in pratica una miscela equimolecolare di NO e NO_2 si comporta come N_2O_3). La sua struttura può essere rappresentata come segue:



NO_2: biossido di azoto. Gas rosso bruno, velenoso; la sua molecola è paramagnetica. La sua struttura elettronica può essere rappresentata dalle seguenti formule limite risonanti:

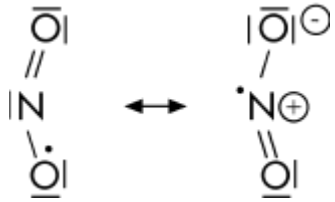
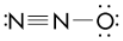
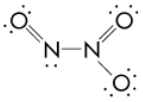
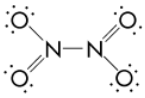
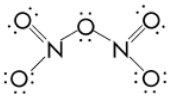
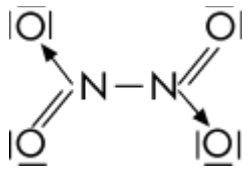


TABELLA 19.7 Alcuni ossidi dell'azoto

Formula	Nome	Struttura	Numero di ossidazione dell'azoto	Descrizione
N_2O	Ossido di diazoto	 lineare	+1	Gas incolore (gas esilarante)
NO	Monossido di azoto		+2	Gas incolore, molecola con un elettrone dispari (paramagnetica)
N_2O_3	Triossido di diazoto	 planare	+3	Solido blu (pf = −100,7 °C) si dissocia reversibilmente in NO e NO_2
NO_2	Biossido di azoto		+4	Gas rosso-bruno, paramagnetico
N_2O_4	Tetraossido di diazoto	 planare	+4	Liquido/gas incolore, si dissocia in NO_2
N_2O_5	Pentossido di diazoto		+5	Solido incolore

Ad elevata temperatura (ca. 600°C) si dissocia in NO ed ossigeno. A bassa temperatura (ca. 20°C) dimerizza in N_2O_4, tetraossido di

diazoto, gas incolore facilmente condensabile e diamagnetico. La struttura di N_2O_4 in fase gassosa è planare:



Alla temperatura di ca. 140°C si ha soltanto NO_2, mentre a ca. 20°C il liquido formatosi è costituito esclusivamente dal dimero:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

In acqua fredda, N_2O_4 (n.o. dell'azoto +4) si disproporziona in acido nitroso (HNO_2, con n.o. dell'azoto +3) e in acido nitrico (HNO_3, con n.o. dell'azoto +5), come segue:

$$ClO_2^- + 4\,e^- + 4\,H^+ \longrightarrow Cl^- + 2\,H_2O$$

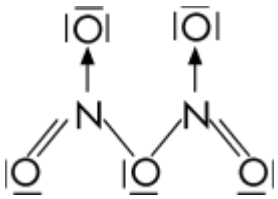
N_2O_5: pentossido di diazoto. Solido incolore, instabile, che si decompone spontaneamente a temperatura ambiente in NO_2 e O_2:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

Si ottiene per cauta disidratazione dell'acido nitrico con P_4O_{10} come segue:

$$\text{pE di } KMnO_4 = \frac{158\ \text{g/mol}}{3\ \text{eq/mol}} = 52{,}7\ \text{g} \bullet \text{eq}^{-1}$$

La struttura elettronica di N_2O_5 può essere rappresentata come segue:



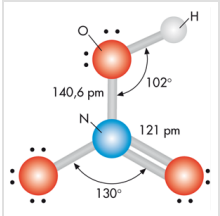


FIGURA 19.18 Struttura dell'acido nitrico.

Come è stato già riportato, il biossido di azoto reagisce con l'acqua producendo una miscela di acido nitroso, HNO_2, e nitrico, HNO_3, che sono i soli ossiacidi dell'azoto (Figura 19.18). L'acido nitrico è un liquido incolore che bolle a 86°C. È un acido forte, completamente ionizzato in soluzione acquosa in ione idrogeno e ione nitrato (NO_3^-). In soluzioni concentrate è un forte agente ossidante, ed uno dei tre acidi industrialmente più importanti (gli altri due sono l'acido solforico e l'acido cloridrico).

Esso trova ampia applicazione, oltre che come agente ossidante, nella produzione di fertilizzanti chimici come ad esempio il nitrato di potassio ed il nitrato di ammonio.

Avendo un potenziale standard di riduzione piuttosto elevato ($E°_{NO_3^-/NO}$ = 0,96 V), l'acido nitrico ossida anche il Cu e l'Ag riducendosi a NO come di seguito indicato:

$$2\ NO_3^- + 8\ H_3O^+ + 3\ Cu \rightarrow 2\ NO + 12\ H_2O + 3\ Cu^{2+}$$

Si prepara industrialmente per ossidazione catalitica dell'ammoniaca fino a NO_2 a ca. 800°C, e successiva conversione di NO_2 e dell'acido nitroso formato:

$$2\ NH_3 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2\ NO + 3\ H_2O$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

$$2\ NO_2 + 2\ H_2O \rightarrow HNO_2 + H_3O^+ + NO_3^-$$

$$3\ HNO_{2(aq)} \rightarrow H_3O^+ + NO_3^- + 2\ NO$$

$$3\ NO_2 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ H_3O^+ + 2\ NO_3^- + NO$$

Viene venduto in soluzione acquosa al 68% in peso con molarità 15 M. Tale soluzione è conservata in recipienti di vetro scuro per evitare la decomposizione fotochimica dell'acido che produce ingiallimento della soluzione per formazione di NO_2.

Importanti sali dell'acido nitrico sono i nitrati di potassio, KNO_3, di ammonio, NH_4NO_3, e di calcio, $Ca(NO_3)_2$, utilizzati come fertilizzanti chimici.

L'acido nitroso è un acido debole con $K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ ed esiste solo in soluzione acquosa da cui non è stato possibile isolarlo come composto puro. In soluzione si decompone anche a temperatura ambiente secondo la seguente reazione:

$$3\ HNO_{2(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- + 2\ NO$$

Si può preparare facilmente trattando la soluzione di un suo sale, per esempio $Ba(NO_2)_2$, con acido solforico:

$$Ba(NO_2)_2 + 2\ H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ HNO_2 + BaSO_4\downarrow + 2\ H_2O$$

Il solfato di bario, molto poco solubile, è separato per filtrazione. L'acido ed i suoi sali, i nitriti, non sono forti agenti ossidanti, tuttavia in ambiente acido subiscono riduzione con formazione di

NO per reazione con specie come Fe^{2+} o I^- che appartengono a coppie redox con potenziale standard di riduzione inferiore:

$$NO_2^- + Fe^{2+} + 2\ H_3O^+ \rightarrow NO + Fe^{3+} + 3\ H_2O$$

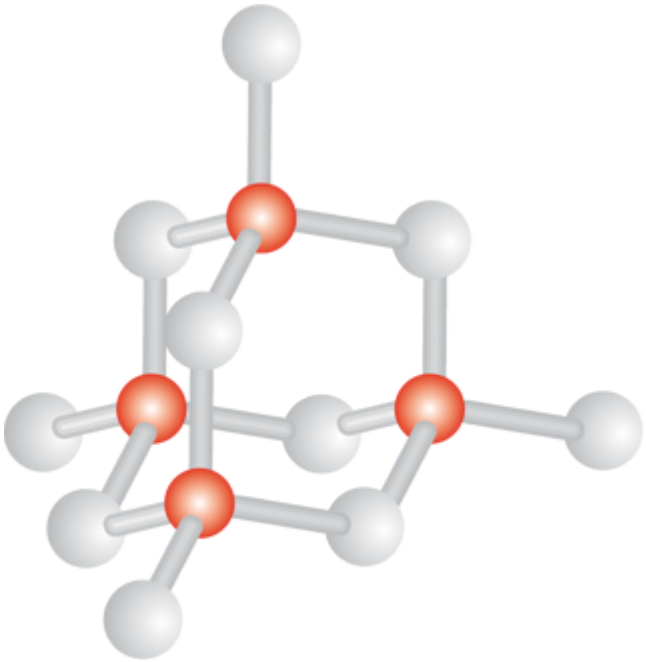
dove E°_{NO2NO} = 0,98 V ed $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0,77 V.
I nitriti possono essere ossidati a nitrati da Cl_2 e Br_2 che appartengono a coppie redox con potenziale standard di riduzione maggiore.
Dal punto di vista delle proprietà fisiche, vi sono poche somiglianze tra gli ossidi del fosforo e quelli dell'azoto. Ciò è dovuto al fatto che il fosforo nei suoi composti con l'ossigeno tende a formare strutture polimeriche. L'ossido di fosforo(III), P_4O_6 (p.fus. 24°C), è il prodotto principale della combustione dell'elemento in presenza di limitate quantità di aria:

$$\Psi = c_A\psi_1 + c_B\psi_2$$

L'ossido di fosforo(V) si produce, invece, per combustione dell'elemento in eccesso di aria:

$$P_4 + 5\ O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

L'esaossido di tetrafosforo (o ossido fosforoso) e il decaossido di tetrafosforo (o ossido fosforico) sono spesso indicati, non correttamente, come unità monomeriche P_2O_3 e P_2O_5, rispettivamente. In P_4O_6 ciascun atomo di fosforo forma tre legami con altrettanti atomi di ossigeno, mentre in P_4O_{10} (vedi sotto) i 4 atomi di fosforo legano ulteriormente altri 4 atomi di ossigeno:



P_4O_{10}

Questi ossidi hanno una grande affinità per l'acqua con cui reagiscono formando diversi ossiacidi:

$P_4O_6 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_3$	acido fosforoso (fosfato(III) di triidrogeno)
$P_4O_{10} + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HPO_3$	acido metafosforico (fosfato(V) di idrogeno)

Il P_4O_{10} può anche formare l'acido pirofosforico, $H_4P_2O_7$, (acido difosforico) o l'acido ortofosforico, H_3PO_4, (fosfato(V) di triidrogeno):

$$K_a = \frac{x^2}{2{,}0 \cdot 10^{-2}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

P_4O_{10} è uno dei più energici essiccanti.
L'acido ortofosforico si presenta allo stato puro come un solido cristallino incolore (p.fus. 42°C). È un acido di forza moderata,

utilizzato prevalentemente per la produzione di fertilizzanti. In soluzione acquosa si hanno i seguenti tre equilibri:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ione diidrogeno fosfato}}{H_3O^+ + H_2PO_4^-} \qquad K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ione monoidrogeno fosfato}}{H_3O^+ + HPO_4^{2-}} \qquad K_{a2} = 7 \cdot 10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ione fosfato}}{H_3O^+ + PO_4^{3-}} \qquad K_{a3} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

Si conoscono pertanto tre serie di sali, per esempio il diidrogeno fosfato di sodio, NaH_2PO_4, l'idrogenofosfato di sodio, Na_2HPO_4, e il fosfato di sodio, Na_3PO_4.
I fosfati sono composti di notevole importanza in vari processi biologici oltre che in ambito commerciale per una grande varietà di applicazioni. I diversi fosfati di calcio, per esempio, sono largamente usati nell'industria alimentare e come fertilizzanti. Uno dei più importanti per la preparazione di concimi è il diidrogenofosfato di calcio, $Ca(H_2PO_4)_2$, preparato per trattamento con acido solforico di un fosfato di calcio naturale come ad esempio la idrossiapatite $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$.
Un altro ossiacido importante è l'acido fosforoso, H_3PO_3, solido bianco con punto di fusione 74°C. Si prepara per reazione del PCl_3 con H_2O:

$$\text{massa di } CH_4 = 0{,}15 \text{ mol} \cdot 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2{,}4 \text{ g}$$

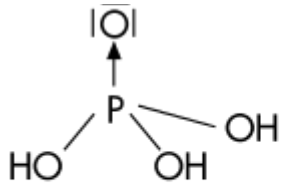
Quest'acido è diprotico poiché uno dei tre atomi di H è legato direttamente al P e non è disponibile per espletare la funzione

acida come invece fanno quelli legati all'ossigeno. Inoltre il fosforo ha elettronegatività di molto inferiore a quella dell'ossigeno. Pertanto gli equilibri di ionizzazione sono soltanto due:

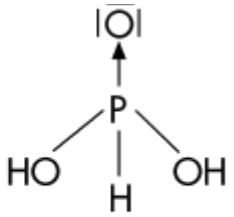
$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_3^- \qquad K_{a1} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 2 \cdot 10^{-7}$$

L'acido fosforoso può dunque formare due serie di sali, i fosfiti come Na_2HPO_3 e gli idrogenofosfiti come NaH_2PO_3. Sia l'acido che i sali hanno proprietà riducenti e possono essere ossidati ad acido fosforico o fosfati, rispettivamente, per reazione con composti di rame(II) o di argento(I).
Le formule di struttura di H_3PO_4 e di H_3PO_3 in cui il P è ibridizzato sp^3, si possono rappresentare nel modo seguente:



acido ortofosforico



acido fosforoso

Si conoscono gli ossidi di As(III), Sb(III), Bi(III): As_4O_6, Sb_4O_6 e Bi_2O_3. Mentre As_4O_6 e Sb_4O_6 sono ossidi anfoteri solubili negli acidi e nelle basi, Bi_2O_3 possiede esclusivamente proprietà basiche.
Tra i composti di Bi, anche con numero di ossidazione +5, in cui Bi(V) si comporta da non metallo, sono importanti i sali di Na^+ o di K^+ dell'anione BiO_3^- che è un energico ossidante.

Esistono anche gli ossidi Sb_4O_{10} e As_4O_{10} con Sb e As in numero di ossidazione +5. Tali ossidi trovano applicazione come pigmenti per la produzione di vernici, smalti e vetri.

b) Idruri. Tutti e cinque gli elementi formano idruri che hanno formula generale MH_3. Grande importanza applicativa hanno l'ammoniaca (che è una molecola polare solubile in acqua) e i suoi derivati. In base alla teoria dell'ibridizzazione, i quattro orbitali atomici dell'azoto, la cui configurazione elettronica esterna è $2s^2 2p^3$, danno luogo a quattro orbitali ibridi di tipo sp^3 che sono energeticamente equivalenti. Di questi, tre contengono un solo elettrone, mentre il quarto ospita un doppietto di elettroni (lone–pair) che è disponibile per formare un legame dativo con accettori quali H^+, BF_3, $AlCl_3$ (acidi di Lewis). Ciascuno dei tre legami N–H è formato per sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 contenente un solo elettrone con un orbitale dell'idrogeno 1s.

La conseguenza di ciò è che l'ammoniaca presenta una struttura di piramide a base triangolare in cui gli angoli di legame H–N–H hanno un'ampiezza minore (circa 107°) rispetto a quelli che competono ad un tetraedro regolare (109°28') che è la struttura geometrica tipica dell'ibridizzazione sp^3. Il doppietto elettronico non condiviso occupa, infatti, un volume leggermente maggiore dei doppietti condivisi e l'interazione con essi provoca una diminuzione degli angoli di legame H–N–H.

Le reazioni che seguono sono esempi del comportamento da base di Lewis dell'ammoniaca:

$$\underset{\text{Base di Lewis}}{H_3N:} + \underset{\text{Acido Lewis}}{H^+} \rightarrow \underset{\text{Ammonio}}{NH_4^+}$$

$$\underset{\text{Base di Lewis}}{H_3N:} + \underset{\text{Acido di Lewis}}{BF_3} \rightarrow H_3N{:}BF_3.$$

NH_3 fornisce il suo doppietto elettronico allo ione H^+ che possiede un orbitale vuoto 1s o a BF_3.
L'ammoniaca si comporta in acqua anche da base di Brönsted:

$$\Lambda_{\infty(CH_3COOH)} = \Lambda_{\infty(H^+)} + \Lambda_{\infty(CH_3COO^-)}$$

Industrialmente la **sintesi dell'ammoniaca** viene condotta a partire dai suoi elementi, secondo la seguente reazione reversibile:

$$CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}$$

Trattandosi di una reazione di equilibrio, in cui il numero delle moli dei reagenti è maggiore di quello dei prodotti, essa si fa avvenire ad alte pressioni di N_2 e H_2 (tra 400–800 atm) per spostare, ad una certa temperatura, l'equilibrio verso i prodotti. Inoltre la reazione è esotermica ($\Delta H = -106{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$) e pertanto la costante di equilibrio, K, a temperature non elevate è grande, mentre il valore della costante di velocità, k, è basso. A basse temperature, quindi, l'equilibrio è molto spostato verso i prodotti ma questa situazione favorevole si raggiunge dopo tempi elevati poiché la velocità di reazione è molto bassa.
Per superare queste difficoltà, si scelgono delle condizioni sperimentali che sono un compromesso tra le esigenze termodinamiche (costante di equilibrio) e le esigenze cinetiche (costante di velocità). La reazione è infatti condotta a temperature relativamente alte (tra 400–600°C) alle quali la costante di equilibrio, K, è piccola, ma la costante di velocità, k, è abbastanza alta da permettere l'ottenimento di una certa quantità di prodotto

in tempi accettabili. Inoltre per aumentare la velocità, si utilizza un catalizzatore a base di ferro.

Nell'**idrazina** ($H_2N–NH_2$), un liquido che bolle a 113,5°C ed è fortemente cancerogeno, ciascun atomo di azoto mantiene la geometria piramidale dell'ammoniaca ed ha n.o. formale –2 (Figura 19.19). È una base più debole dell'ammoniaca ed è un agente riducente versatile. Si prepara per ossidazione dell'ammoniaca ed è usata come combustibile per razzi. L'**idrossilammina**, NH_2OH, è un solido incolore (p.fus. = 33°C), in cui l'azoto ha n.o. formale –1. È termicamente instabile e in soluzione acquosa è una base più debole dell'ammoniaca e dell'idrazina. Può essere preparata per riduzione di nitriti o per idrogenazione catalitica di NO in soluzioni acide.

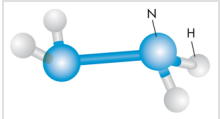


FIGURA 19.19 Struttura dell'idrazina, sostanza fortemente cancerogena.

Gli idruri volatili degli altri elementi (fosfina, PH_3, arsina, AsH_3, stibina, SbH_3, e bismutina, BiH_3), anche se analoghi strutturalmente all'ammoniaca, differiscono da questa per la loro maggiore instabilità, infiammabilità e tossicità. Caratteristica comune di tutti questi idruri è quella di essere forti agenti riducenti e di reagire con soluzioni di ioni metallici per dare fosfuri, arseniuri e antimoniuri, che sono infiammabili e molto tossici. Non hanno tendenza a formare le specie MH_4^+ analoghe allo ione ammonio NH_4^+ e non formano legami ad idrogeno come l'ammoniaca.

c) Alogenuri. Si conoscono i trialogenuri di tutti gli elementi del gruppo, NX_3, PX_3, AsX_3, SbX_3 e BiX_3 (X = F, Cl, Br, I).

Ad eccezione del BiX_3, sono composti molecolari con una struttura simile a quella di NH_3. Gli alogenuri dell'azoto sono meno stabili degli altri; il più stabile è NF_3, mentre NCl_3 è esplosivo. Il più importante di questi composti è il PCl_3, usato nelle clorurazioni di molti composti organici.
L'azoto non può formare pentaalogenuri perché non può disporre di altri orbitali esterni di energia sufficientemente bassa, come gli altri elementi del gruppo che possono invece utilizzare gli orbitali d.

19.7 Gruppo VI B (Gruppo 16)

La configurazione elettronica esterna degli elementi di questo gruppo costituito da O, S, Se, Te, Po è $2s^2 2p^4$; quindi per raggiungere la configurazione otteziale questi elementi possono formare ioni con due cariche negative acquistando due elettroni, oppure utilizzare due elettroni spaiati per formare due legami covalenti (es. H_2O, Cl_2O). Le proprietà chimiche sono per la maggior parte quelle tipiche delle specie non metalliche con formazione di composti covalenti.

L'ossigeno è il secondo elemento, dopo il fluoro, nella scala dell'elettronegatività; pertanto negli ossidi di metalli, la maggior parte dei quali sono ionici per la notevole differenza di elettronegatività, ha n.o. formale –2.

L'ossigeno può assumere numero di ossidazione –1 nei perossidi (per es. H_2O_2) e solo in F_2O il suo numero di ossidazione è positivo (+2). Dallo zolfo al polonio la variazione delle proprietà con il diminuire dell'elettronegatività è graduale. Lo zolfo è un non metallo, selenio e tellurio sono semimetalli ed il polonio è un metallo. Dall'ossigeno al polonio diminuisce dunque la tendenza a formare ioni con n.o. formale –2 ed aumenta la tendenza a formare stati di ossidazione positivi. Il polonio è anche radioattivo.

Zolfo, selenio e tellurio possono assumere vari stati di ossidazione formali (es. SO_2 e SO_3), e l'impiego di orbitali d rende possibile la

formazione di composti esacoordinati $_{2-}$ come ad esempio SF_6 o, nel caso del tellurio, di specie ottocoordinate TeF_8 .
La Tabella 19.8 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

19.7.1 Proprietà generali

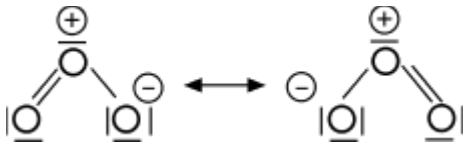
L'ossigeno è un gas incolore e inodore che condensa a –183°C (a 1 atm) in un liquido di colore leggermente azzurro. Esistono tre isotopi stabili: ^{16}O (il più abbondante), ^{17}O, ^{18}O, e degli isotopi radioattivi che hanno tempi di dimezzamento dell'ordine di secondi; ^{15}O è quello con tempo di dimezzamento dell'ordine dei minuti. La molecola O_2 è molto stabile ed è paramagnetica. Ciò significa che deve esistere almeno un elettrone spaiato che non viene evidenziato dalla formula di struttura spesso usata: O=O|.

TABELLA 19.8 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	O	S	Se	Te	Po
N. atomico	8	16	34	52	84
Configurazione elettronica esterna	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Raggio atomico (nm)	0,07	0,10	0,12	0,14	0,17
Raggio ionico (nm)	0,14	0,18	0,20	0,21	–
Potenziale di ionizzazione (kJ/mol)	1314	1000	941	870	842
Elettronegatività (Pauling)	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Temperatura di fusione (°C)	–218	113	217	450	254
Temperatura di ebollizione (°C)	–183	445	685	990	962
N. ossidazione	±2,–1	–2,+4,+6	–2,+4,+6	–2,+4,+6	+2,+4
Colore	incolore	giallo	grigio	bianco argenteo	

L'ossigeno non è molto solubile in acqua, si combina con tutti gli elementi tranne i gas nobili He, Ne, Ar e Kr ed anche a temperatura ambiente reagisce con molte specie organiche. Le reazioni di O_2 sono spesso esotermiche, e quando iniziate,

possono procedere spontaneamente (combustione); esempi noti sono le reazioni col carbone e con l'idrogeno.
L'ozono, O_3, forma allotropica dell'ossigeno ha una struttura che può essere rappresentata dalle due formule limite di risonanza:



Ha un odore molto pungente ed una solubilità in acqua maggiore di quella di O_2 a causa della sua polarità. È un ossidante molto più forte di O_2. Mentre l'O_2 reagisce con gli elementi spesso a temperature elevate, le reazioni con l'ozono avvengono in condizioni molto più blande.
Le due forme allotropiche cristalline più comuni dello zolfo sono la forma rombica e quella monoclina. Al di sotto di 95,6°C esso si presenta nella fase rombica con una struttura ciclica ottoatomica, S_8, mentre al di sopra di 95,6°C si ha una trasformazione di fase e si ottiene un'altra forma stabile detta monoclina, sempre ottoatomica e ciclica. Le due forme cristalline fondono rispettivamente a circa 115°C e a circa 120°C. Il primo punto di fusione, però, può essere raggiunto soltanto se lo zolfo rombico viene riscaldato rapidamente. In caso contrario avverrebbe la trasformazione di fase zolfo rombico → zolfo monoclino (vedi Paragrafo 11.4).
Intorno ai 160°C lo zolfo perde la sua struttura ciclica ottoatomica (Figura 19.20) assumendone una a catena lineare che si presenta più viscosa e imbrunita. Se si aumenta ancora la temperatura, oltre i 300°C, la viscosità si abbassa (in seguito a

FIGURA 19.20 Il più importante allotropo dello zolfo consiste in

un anello non planare di otto atomi di zolfo, che ha la forma di una corona.

rottura delle catene) e il colore del fuso diviene più scuro. A circa 445°C lo zolfo bolle dando vapori S_8, mentre a temperature più elevate i vapori possono essere costituiti da molecole S_6, S_4, o S_2 a secondo della temperatura.

Del selenio, Se, si conoscono diverse forme cristalline. La forma detta selenio grigio è quella più stabile; questa contiene lunghe catene a spirale di atomi di Se e fonde a 217°C. La forma grigia di Se ha una misurabile, anche se modesta, conducibilità elettrica che è notevolmente incrementata dall'azione della luce. Per questa interessante proprietà la forma grigia è utilizzata nelle fotocopiatrici Xerox.

Riscaldato in atmosfera di ossigeno, il selenio forma il biossido di selenio, SeO_2, che è stabile a temperatura ambiente e polimerico. Questo ossido ha proprietà acide e reagisce con l'acqua formando l'acido selenioso, H_2SeO_3, che è debole e a temperatura ambiente è un solido molto solubile. L'acido selenioso può essere ossidato ad acido selenico, H_2SeO_4, o ridotto a selenio. Molti composti del selenio sono velenosi. Ad esempio, il seleniuro di idrogeno, H_2Se, è tossico ed ha un odore nauseante.

Del tellurio, raro in natura, si conoscono solo due forme allotropiche, una amorfa e una cristallina esagonale di colore bianco–argenteo. Le sue proprietà sono tipiche di un semimetallo, con carattere metallico più accentuato del selenio perché il suo raggio atomico è maggiore e la sua energia di ionizzazione minore. Come zolfo e selenio, il tellurio forma l'idruro covalente H_2Te che come gli altri è un gas di odore nauseante e molto tossico. La concentrazione di polveri e/o fumi di tellurio tollerabile per gli esseri umani è di circa 0,1 mg per metro cubo di aria.

L'ossido TeO_2 è molto poco solubile in acqua, ed è anfotero. Si scioglie in soluzioni di alcali formando i telluriti e anche specie polinucleari nelle soluzioni di acidi.
L'acido tellurico, H_6TeO_6, si ottiene per ossidazione di TeO_2 con forti agenti ossidanti ($KMnO_4$, CrO_3 o H_2O_2 al 30%) in ambiente acido per acido nitrico.
Del polonio sono note due forme allotropiche: la forma cubica α, che è stabile alle basse temperature, e quella β, romboedrica, che è stabile alle alte temperature, ha carattere metallico ed i suoi composti presentano un carattere più ionico dei corrispondenti composti del tellurio.

19.7.2 Fonti e preparazione

L'ossigeno è presente nell'aria come molecola biatomica con una percentuale in volume di circa il 20%. Per la sua produzione sono utilizzati due tipi di processi: la distillazione frazionata dell'aria liquida, che è economicamente il metodo più conveniente, e l'elettrolisi dell'acqua in presenza di elettroliti come ad esempio H_2SO_4, Na_2SO_4 o KNO_3. In questo ultimo caso, le reazioni elettrodiche sono le seguenti:

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad \text{catodo}$$

$$3\,H_2O \rightarrow {}^1/_2\,O_2 + 2\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad \text{anodo}$$

$$5\,H_2O \rightarrow H_2 + {}^1/_2\,O_2 + 2\,OH^- + 2\,H_3O^+$$

Poiché gli ioni OH^- e H_3O^+ interagiscono a dare H_2O, eliminando i termini simili, la reazione globale risulta essere:

$$He_2\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2]$$

Si può ottenere ossigeno in laboratorio anche per decomposizione termica dei clorati di potassio e di sodio in presenza di un catalizzatore, o per decomposizione termica di perossidi, per esempio di perossido di bario, BaO_2:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + C_a$$

FIGURA 19.21 Circa il 10% dello zolfo utilizzato negli Stati Uniti è ottenuto da depositi sotterranei, utilizzando il processo Frasch. In questa foto lo zolfo è stato forzato verso la superficie dall'attività vulcanica e si è depositato ai bordi di una bocca di uscita del vapore.

L'ozono è presente negli strati superiori dell'atmosfera ed ha l'importante funzione di assorbire la radiazione UV della luce solare che è fotochimicamente molto dannosa per molti processi vitali. È preparato sottoponendo O_2 a 1 atm e 25°C ad una scarica elettrica attaverso tubi concentrici metallizzati in apparecchi detti ozonizzatori:

$$3\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ O_{3(g)}$$

Basse concentrazioni di O_3 si possono ottenere per irradiazione UV dell'ossigeno.

Lo zolfo si trova libero in natura in rocce sedimentarie ed in molti siti vulcanici e combinato come solfuro nelle galena, PbS, nella blenda, ZnS, o nel gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Si estrae dai giacimenti sedimentari in cui si trova allo stato puro, tra due strati di rocce impermeabili. Per questa operazione si fa uso del metodo chiamato "Frasch" (Figura 19.21) che consiste nell'iniettare vapore surriscaldato per fondere lo zolfo che viene poi spinto in superficie con aria compressa, utilizzando speciali tubi concentrici. Con questo processo lo zolfo è ottenuto puro,

separato dagli altri composti presenti che hanno punti di fusione differenti. Il processo **Frasch** permette di estrarre lo zolfo in zone paludose o in mare come in Louisiana. Zolfo in notevoli quantità è ottenuto per ossidazione dal solfuro di idrogeno, H_2S, inquinante nocivo, che si trova nei gas naturali (ca. 20%) o è prodotto nelle raffinerie del petrolio:

$$\log k_1 = \log A - E_a/2{,}303RT_1$$

Selenio e tellurio si trovano in tracce sotto forma di seleniuri e telluriuri nella pirite, nella blenda e nella galena. Sono prevalentemente ottenuti come sottoprodotti nel processo di raffinazione elettrolitica del rame, nella fanghiglia anodica che si deposita durante il processo; questo fango contiene anche discrete quantità di Ag e Au.
Il polonio non esiste libero in natura e si trova solo come prodotto del decadimento del torio e dell'uranio. Si conoscono cinque isotopi radioattivi, dei quali il più stabile è il $^{210}_{84}Po$.

19.7.3 Usi

L'ossigeno è largamente usato in processi industriali, ad esempio nella attuale produzione dell'acciaio e del ferro, per ossidare l'ammoniaca nella produzione di acido nitrico, ed altro. Inoltre, nel taglio dei metalli e, per il suo potere ossidante, nelle **saldature ossiacetileniche**, in aeronautica e in medicina. L'ozono che è instabile ed è un ossidante più forte dell'ossigeno, è usato come disinfettante spesso in alternativa al Cl_2 o agli ipocloriti (ClO^-) nella sterilizzazione di acque destinate all'uso potabile perché non ha l'odore sgradevole del cloro. Occorre tener

presente che è un gas tossico e che la sua concentrazione nell'aria non deve essere superiore a 0,1 ppm.
Lo zolfo è utilizzato nella vulcanizzazione della gomma e per la produzione di SO_2 e quindi di SO_3 e di H_2SO_4. Viene inoltre impiegato in agricoltura come fungicida e antiparassitario.
Il biossido di zolfo, SO_2, i solfiti e gli idrogeno solfiti sono deboli riducenti; un loro uso importante è come sbiancanti. SO_2 è utilizzato inoltre come antifermentativo. L'acido solforico è impiegato per produrre vari tipi di sali come ad esempio il solfato di ammonio, $(NH_4)_2SO_4$, che è un ottimo fertilizzante, il solfato di bario, $BaSO_4$, usato come pigmento, e il solfato di alluminio, $Al_2(SO_4)_3$, che viene usato come mordente per la preparazione di lacche e per la colorazione di tessuti. Inoltre, è usato per introdurre gruppi $-SO_3H$ per la produzione di detersivi. Altri esempi importanti di utilizzazione dell'acido solforico sono in elettrochimica come elettrolita nelle batterie, nella eliminazione di incrostazioni delle superfici dei metalli e come agente disidratante per la sua grande capacità di assorbire acqua.
È necessaria cautela nel diluire l'acido solforico concentrato perché il notevole sviluppo di calore (calore di idratazione di ca. 200 kcal/kg) può portare all'ebollizione della soluzione. Per evitare schizzi bisogna aggiungere lentamente l'acido concentrato all'acqua e non viceversa. Carta e tessuti sono completamente carbonizzati dall'acido concentrato.
Il selenio è usato nella fabbricazione di cellule fotoelettriche poiché la sua resistenza varia a seconda della quantità di luce incidente. Viene anche usato nei raddrizzatori ad arco ed è aggiunto nelle leghe di acciaio e rame per aumentarne la lavorabilità. Inoltre è un ottimo decolorante per il vetro poiché

elimina i residui verdastri dovuti ai componenti ferrosi. Viene usato nella fotografia e nella stampa e grazie al colore rosso del seleniuro di sodio viene utilizzato nella produzione di smalti e di vetri colorati.
Il tellurio viene usato nei rivelatori a raggi infrarossi, negli emettitori e generatori termoelettrici e nei componenti elettronici. Può essere usato come drogante nei semiconduttori o come catalizzatore, ma le principali applicazioni sono in metallurgia poiché aumenta la lavorabilità degli acciai a basso contenuto di carbonio. Viene usato infine come indurente per la gomma e per migliorare le proprietà fisiche del piombo.
Le limitate applicazioni del polonio dipendono dalla sua radioattività. L'elevato costo, la sua rarità e la sua instabilità non permettono una conoscenza approfondita della sua chimica.

19.7.4 Composti

a) Composti dell'ossigeno. Ossidi. I composti binari indicati come ossidi possono avere formule generali MO, MO_2, M_2O_3. Sono detti ossidi basici quelli che per interazione con acqua producono soluzioni basiche. Questi sono gli ossidi degli elementi più elettropositivi (del I e II gruppo A):

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2\,K^+ + 2\,OH^-$$

Sono composti ionici in cui si può considerare presente lo ione O^{2-} e la loro solubilità dipende dall'energia di idratazione del catione e dell'anione. Sono solubili quelli per i quali tali energie compensano l'energia richiesta per rompere il reticolo cristallino.
I cosiddetti ossidi acidi sono i composti binari formati con non metalli dei gruppi IV B–VII B (es. CO_2, N_2O_3, SO_2 o SO_3, Cl_2O

ecc.) o con elementi di transizione nei loro più alti stati di ossidazione formali (es. CrO_3, Mn_2O_7). Per reazione con acqua producono soluzioni acide:

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_2$$

$$SO_3 + 2\ H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$

$$CO_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

$$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2\ HClO$$

Nelle loro strutture sono presenti legami covalenti ed essi sono costituiti da molecole.
Altri ossidi le cui proprietà sono intermedie a quelle dei composti prima citati sono gli ossidi anfoteri. Questi possono interagire con acidi o con basi producendo in soluzione il metallo ione o idrossocomplessi:

$$ZnO_{(s)} + 2\ H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 3\ H_2O$$

$$ZnO_{(s)} + 2\ OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$$

Degli elementi di transizione (gruppi III A–VII A e I B–II B) che hanno numeri di ossidazione diversi, come ad esempio manganese e cromo, si conoscono vari tipi di ossidi;

MnO		ossido basico
MnO_2	Cr_2O_3	ossidi anfoteri
Mn_2O_7	CrO_3	ossidi acidi

In generale quanto più alto è lo stato di ossidazione formale dell'elemento, tanto più accentuato fino ad essere ben definito è il

comportamento acido dell'ossido.

Perossidi. Sono una classe di composti caratterizzati dalla presenza di un legame –O–O– in cui l'ossigeno ha numero di ossidazione formale –1. Sono noti i perossidi ionici, contenenti lo ione O_2^{2-}, dei metalli alcalini, di calcio, di stronzio e di bario. Un perossido tra i più importanti è il **perossido di idrogeno**, H_2O_2, il cui nome d'uso è **acqua ossigenata**.

Si ottiene industrialmente per ossidazione all'aria di un composto organico (il 2–etilantrachinolo) che riduce l'ossigeno ad H_2O_2.

H_2O_2 può anche essere preparato per elettrolisi (condotta ad alte densità di carica) di soluzioni di acido solforico o idrogeno solfato di ammonio che induce la formazione di acido perossidisolforico o di perossidisolfato; questi per trattamento con H_2O producono H_2O_2:

$$2\ HSO_4^- \xrightarrow{\text{elettrolisi}} H_2S_2O_8 + 2\ e^-$$

$$H_2S_2O_8 + 4\ H_2O \rightarrow 2\ HSO_4^- + 2\ H_3O^+ + H_2O_2$$

o

$$S_2O_8^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow 2\ HSO_4^- + H_2O_2$$

H_2O_2 è separato dalla soluzione per distillazione condotta a bassa pressione per evitare reazioni secondarie di decomposizione.

H_2O_2 è un forte ossidante ma può interagire anche da riducente sia in soluzioni acide che in soluzioni basiche.

Quando agisce da ossidante si ha la seguente trasformazione:

$$H_2O_2 + 2\ e^- + 2\ H^+ \rightarrow 2\ H_2O$$

oppure:

$$Pt/\ MnO_4^-\ ,\ Mn^{2+}\ ,\ H^+$$

Quando agisce da riducente:

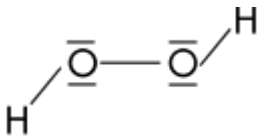
$$H_2O_2 \rightarrow O_2\uparrow + 2\ e^- + 2\ H^+$$

$$H_2O_2 + 2\ OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2\ e^- + 2\ H_2O$$

Il prodotto commerciale è una soluzione acquosa che può contenere piccole quantità di stabilizzanti (ioni fosfato, per esempio) per rallentare il processo di decomposizione favorito dalla temperatura, dalla concentrazione e dalla presenza anche in tracce di catalizzatori come metallo–ioni o alcali rilasciati dal vetro delle bottiglie usate come contenitori; le soluzioni sono pertanto conservate usualmente in bottiglie di plastica.
La reazione di autoossidazione–riduzione (disproporzione) di H_2O_2 è esotermica, ma lenta in assenza di catalizzatori:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

In soluzione al 3%, H_2O_2 è usata come antisettico, in soluzioni più concentrate (24%) è usata per decolorare.
La struttura di H_2O_2 è la seguente:



È da notare che i due atomi di idrogeno giacciono su piani approssimativamente perpendicolari.

I legami ad idrogeno sono più forti che nell'acqua (ha infatti p.eb. più alto, circa 151°C) ed è possibile la rotazione attorno all'asse del legame O–O.

Superossidi. Sono composti che contengono lo ione paramagnetico O_2^- in cui l'ossigeno ha stato di ossidazione formale –0,5 ed in cui c'è un elettrone spaiato; sono pertanto composti paramagnetici e colorati. Lo ione O_2^- diventa relativamente stabile se è associato a cationi voluminosi.

Dei composti con i metalli del gruppo I A, es. LiO_2 e NaO_2 gialli, KO_2 e CsO_2 arancio (p.fus. 380 e 432°C), RbO_2 bruno (p.fus. 412°C), sono più stabili i superossidi dei metalli più pesanti (K, Rb, Cs); questi ultimi si formano per combustione diretta dei metalli in ossigeno (o aria):

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$$

Questi composti sono degli ossidanti più forti dei perossidi e interagiscono con H_2O come segue:

$$4\,KO_{2(s)} + 2\,H_2O \rightarrow 3\,O_2\uparrow + 4\,OH^- + 4\,K^+$$

Il superossido di potassio è usato per depurare l'aria dal biossido di carbonio prodotto con la respirazione in sistemi chiusi come i sottomarini, nelle maschere antigas, nelle capsule spaziali; produce ossigeno come prima descritto, ed elimina CO_2 che è un ossido acido e reagisce quindi con gli OH^- prodotti:

$$H_2O \rightarrow H_2\uparrow + {}^1/_2\,O_2\uparrow$$

L'azione di KO_2 in presenza di vapor d'acqua e CO_2 può essere descritta dalla seguente equazione:

$$4\ KO_2 + 4\ CO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ O_2\uparrow + 4\ HCO_3^- + 4\ K^+$$

b) Composti dello zolfo. Ossidi. I più importanti ossidi dello zolfo sono SO_2 e SO_3: biossido di zolfo e triossido di zolfo. Il primo è un gas incolore (p.eb. –10°C), di odore soffocante, tossico, e si ottiene per combustione in aria di zolfo, di H_2S o di solfuri, come ad esempio FeS_2:

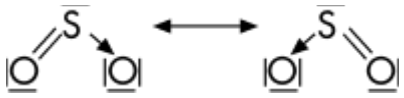
$$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$$

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\ H_2O$$

e come sottoprodotto durante la combustione di carbone e prodotti combustibili (nafte) derivati del petrolio.
In laboratorio si può preparare per riduzione di acido solforico concentrato caldo con rame in polvere:

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2 + 2\ H_2O$$

La struttura del biossido di zolfo può essere rappresentata dalle seguenti formule risonanti:



Il gas è solubile in acqua con cui dà luogo a varie forme idrate. In quantità molto ridotte si ha formazione anche della specie HSO_3^-, ione idrogenosolfito:

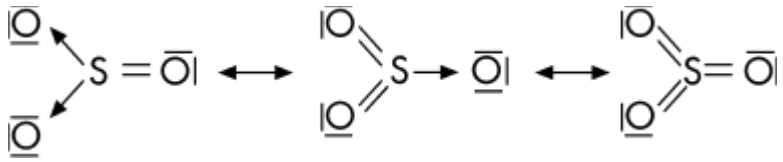
$$SO_{2(aq)} + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-{}_{(aq)}$$

L'acido solforoso, H_2SO_3, potrebbe essere presente in quantità trascurabili.
Sono note le costanti di dissociazione di questo acido (riferite a

SO_2 totale presente). La costante dell'equilibrio sopra riportato è $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ ($pK_{a1} = 1{,}9$).
La seconda costante di ionizzazione per l'equilibrio sotto riportato è $K_{a2} = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a2} = 7{,}2$):

$$\underset{\text{ione idrogenosolfito}}{HSO_3^-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{ione solfito}}{SO_3^{2-}}$$

La maggiore utilizzazione di SO_2 si ha nella produzione dell'acido solforico; è usato anche per la preparazione dei derivati dell'acido solforoso, gli idrogenosolfiti (ad es. $NaHSO_3$) ed i solfiti (ad es. Na_2SO_3), usati per la conservazione del vino ed altri cibi. Sia SO_2 che gli idrogenosolfiti ed i solfiti sono deboli riducenti.
Il triossido di zolfo è un solido a temperatura ambiente ed esiste in tre forme: una trimera, $(\gamma\text{–}SO_3)_3$, che ha struttura ciclica, una polimerica $(\beta\text{–}SO_3)_n$, con punti di fusione rispettivamente di 16,9°C e 32,5°C, ed una forma più stabile ($\alpha\text{–}SO_3$), costituita da catene collegate tra loro a strati.
SO_3 commerciale può essere una soluzione solida delle forme α e β. La sua struttura allo stato gassoso è planare trigonale con angoli di legame O–S–O di 120° e può essere rappresentata dalle seguenti formule risonanti:



È prodotto industrialmente in notevoli quantità per ossidazione di SO_2 con aria utilizzando un catalizzatore a base di V_2O_5.

$$SO_2 + {}^1/_2\, O_2 \rightleftarrows SO_3 \qquad \Delta H = -98\ kJ \bullet mol^{-1}$$

La reazione di ossidazione di SO_2 è una reazione esotermica di equilibrio; dovrebbe quindi essere condotta ad alta pressione di SO_2 e di O_2 e a bassa temperatura per aumentare le rese in SO_3. Ma la velocità della reazione a basse temperature risulta anch'essa bassa, mentre ad alte temperature, alle quali la velocità di reazione è soddisfacente, risulta bassa la resa in prodotto. Il problema è stato risolto con l'uso di catalizzatori (ad es. V_2O_5), che possono aiutare a conciliare le esigenze termodinamiche con quelle cinetiche, e conducendo la reazione ad una temperatura (400–450°C) abbastanza alta.

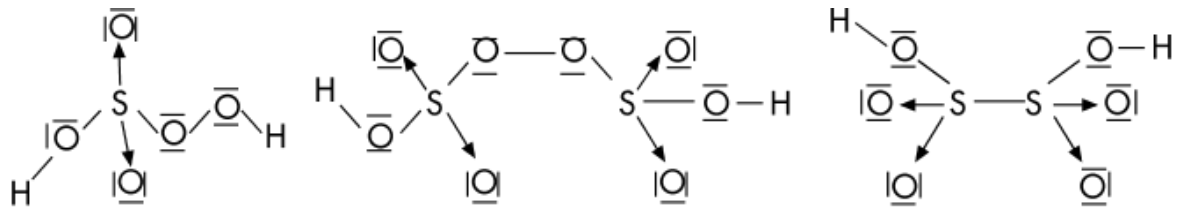
Il triossido di zolfo prodotto con questo processo, detto "di contatto", è prevalentemente convertito direttamente ad H_2SO_4; è fatto assorbire in acido solforico concentrato (98%) formando il cosiddetto **oleum** o acido solforico fumante, che poi viene cautamente diluito con acqua per mantenere la concentrazione del prodotto commerciale che è del 96–98%.

L'acido solforico concentrato è un liquido oleoso con alta densità (1,84 g • ml^{-1}), che bolle a circa 338°C. È molto corrosivo ed ha una notevole affinità per l'acqua. È usato dunque come disidratante in particolare per i gas.

Lo zolfo forma altri acidi in cui è presente il legame –O–O– (acidi perossisolforici) o il legame –S–S– (acidi tionici). La struttura di questi acidi, che sono solo raramente noti allo stato puro (i loro sali sono invece abbastanza comuni), può essere derivata dallo ione $SO_4^{\ 2-}$.

Esempi sono: l'acido perossimonosolforico o perossisolforico, H_2SO_5, l'acido perossidisolforico, $H_2S_2O_8$, e l'acido ditionico,

$H_2S_2O_6$:



L'H_2SO_5 può essere ottenuto per reazione di SO_3 con H_2O_2:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$$

L'$H_2S_2O_8$ può anche essere ottenuto per reazione di H_2SO_5 con SO_3:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

L'acido tiosolforico, in cui un atomo di S sostituisce un atomo di ossigeno del legame O–H, è molto instabile in acqua e si decompone producendo specie tra cui S ed SO_2.
Non è possibile isolarlo quindi per acidificazione di soluzioni di suoi sali (tiosolfati) che sono invece stabili; questi si possono ottenere per interazione a caldo di soluzioni neutre o alcaline di solfiti con zolfo:

$$\underset{\text{ione solfito}}{S + SO_3^{2-}} \rightarrow \underset{\text{ione tiosolfato}}{S_2O_3^{2-}}$$

Un composto importante dello zolfo è il **solfuro di idrogeno**, H_2S, (indicato anche come acido solfidrico o idrogeno solforato); la molecola ha una struttura simile a quella dell'acqua ma con angolo di legame H–S–H di 92°. Questo composto, che ha un intenso odore di uova marce, è un gas incolore molto tossico, con temperatura di liquefazione –62°C. È prodotto in natura dalle

eruzioni vulcaniche e dall'azione di batteri su sostanze organiche contenenti zolfo. È un acido debole solubile in acqua che si ionizza secondo i due equilibri seguenti:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$$

H_2S può essere facilmente prodotto trattando un solfuro metallico con soluzioni di un acido forte non ossidante come l'acido cloridrico:

$$Cl_2 + Na^+ + OH^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + Na^+ + ClO^- + H_2O$$

Campioni molto puri possono essere preparati per interazione degli elementi a ca. 600°C.
Le sue soluzioni sature sono alquanto instabili; all'aria lentamente si separa zolfo. È un debole riducente e si conoscono le due serie di sali, gli idrogenosolfuri (es. NaHS) ed i solfuri (es. PbS, CuS, ZnS, FeS presenti in molti minerali). La maggior parte dei solfuri è molto poco solubile; sono facilmente solubili soltanto i solfuri dei metalli dei gruppi I A e II A.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.8 Gruppo VII B (Gruppo 17)

19.8.1 Proprietà generali

Gli elementi di questo gruppo, F, Cl, Br, I, At, sono indicati con il termine di “alogeni” derivato da due parole greche: a}l" (als), sale, e gennaVw(ghennáo), generare, che si riferisce alla loro proprietà di formare sali reagendo con i metalli.

Gli elementi hanno proprietà molto simili fra loro; sono tutti dei non metalli, formano molecole biatomiche (F_2 e Cl_2 sono gassosi, Br_2 liquido e I_2 solido in condizioni ambientali) e possono assumere vari stati di ossidazione formali.

La loro configurazione elettronica con un solo elettrone in meno rispetto a quella dei gas nobili spiega la grande tendenza a reagire completando l’ottetto, con formazione quindi di ioni mononegativi (e legame ionico con i metalli) o di un legame covalente singolo (con i non metalli).

TABELLA 19.9 Tabella dati chimico-fisici

Simboli	F	Cl	Br	I	At
N. atomico	9	17	35	53	85
Configurazione elettronica esterna	$2s^2 2p^5$	$3s^2\ 3p^5$	$4s^2\ 4p^5$	$5s^2\ 5p^5$	$6s^2\ 6p^5$
Raggio atomico (nm)	0,06	0,10	0,11	0,13	0,10
Raggio ionico (anione) (nm)	0,13	0,18	0,20	0,22	0,23
Potenziale di prima ionizzazione kJ/mol	1682	1255	1142	1008	916
Elettronegatività (Pauling)	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Temperatura di fusione (°C)	−219	−101	−7		
Temperatura di ebollizione (°C)	−188	−35	59		
N. ossidazione	−1	−1, +1, +3, +4, +5, +7	−1, +1, +5	−1, +1 +5, +7	
Colore	giallo verdastro	giallo verdastro	rosso bruno	grigio acciaio	

Hanno pertanto elevati valori di affinità elettronica (in valore assoluto) e di elettronegatività che decresce al crescere delle dimensioni atomiche. Il fluoro è il più elettronegativo degli elementi della tavola periodica e per le sue dimensioni ridotte ha energia di ionizzazione molto più alta di quelle degli altri elementi del gruppo.

I valori elevati del potenziale di ionizzazione indicano che è abbastanza difficile allontanare un elettrone da un atomo di alogeno (l'energia richiesta risulta più elevata di quella necessaria per qualsiasi altro elemento del medesimo periodo ad eccezione dei gas nobili). Con l'aumentare del numero atomico e quindi delle dimensioni atomiche vi è naturalmente una diminuzione del potenziale di ionizzazione in quanto sono minori le forze che tengono legati gli elettroni più esterni. Di conseguenza diminuisce il potere ossidante. La Tabella 19.9 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

Da F^- a I^- aumenta il raggio ionico e ciò comporta una notevole diminuzione dell'energia sviluppata nel processo di idratazione.

L'attrazione tra molecole X_2 è molto debole in quanto dovuta solamente a forze di van der Waals. I punti di fusione e di ebollizione degli alogeni aumentano passando dal fluoro allo iodio, cioè dall'elemento più leggero a quello più pesante. Questo andamento è simile a quello osservato per i gas nobili e ciò è comprensibile poiché in entrambi i casi i fattori determinanti sono gli stessi: l'aumento della massa e le forze di van der Waals che crescono al crescere delle dimensioni atomiche e della polarizzabilità degli atomi. Il fluoro, il più elettronegativo degli elementi, può trasformarsi soltanto nell'anione F^- e non può formare più di un legame perché non ha orbitali d negli strati più esterni. Gli altri alogeni possono assumere invece stati di ossidazione formale positivi, fino a +7, naturalmente in composti con elementi più elettronegativi, come l'ossigeno.
I numeri di ossidazione formale più comuni di cloro, bromo e iodio, oltre a +7 e a –1, sono +5, +3 e +1; si conoscono anche composti meno stabili in cui queste specie hanno numeri di ossidazione pari. In tutti i composti in cui questi alogeni assumono formalmente n.o. positivi in seguito ad interazione con atomi più elettronegativi (per es. ossigeno) sono presenti legami covalenti alogenoelemento più elettronegativo, il che comporta la compartecipazione da un minimo di uno a un massimo di sette elettroni esterni.

19.8.2 Fonti e preparazione

Per la loro elevata reattività gli alogeni non si trovano in natura allo stato elementare ma sempre combinati con altri elementi come sali degli ioni alogenuri F^-, Cl^-, Br^-, I^-. Il fluoro si trova in notevoli quantità nei fluoruri molto poco solubili come ad

esempio la fluorite, CaF_2, e la criolite, Na_3AlF_6, entrambi usati nel processo industriale per la produzione di alluminio, o come fluoroapatite, $Ca_5[F(PO_4)_3]$. La fluorite è uno dei principali minerali contenente fluoro, usata in passato come fondente nella lavorazione dei metalli. Il fluoro è un gas di colore giallo molto chiaro, molto reattivo e tossico. Poiché nessuno degli ossidanti chimici è in grado di allontanare elettroni dallo ione fluoruro F^-, il fluoro elementare si può ottenere solo per elettrolisi di miscele fuse di KF e fluoruro di idrogeno, HF, anidri.

Il potenziale normale redox (E°_{F2/F^-} = 2,87 V) della semireazione:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$$

è molto alto ed è pertanto impossibile preparare l'elemento per elettrolisi di soluzioni acquose, usate invece per la preparazione del cloro. Il fluoro reagirebbe con l'acqua producendo ossigeno. È necessario usare il fluoruro di potassio, KF, per rendere la soluzione conduttrice, poiché HF anidro, molto poco ionizzato, è un conduttore molto debole. Miscele di HF e KF di composizione variabile sono state industrialmente usate per oltre 70 anni; attualmente tutto il fluoro è prodotto usando una miscela di composizione KF • 2HF che fonde a ca. 72°C. Nello sviluppo delle tecnologie per la produzione di fluoro si sono dovuti affrontare e risolvere seri problemi a causa della natura

FIGURA 19.22 Il cloro si prepara mediane l'ossidazione dello ione cloruro per mezzo di un forte agente ossidante. Qui l'ossidazione di NaCl è effettuata utilizzando bicromato di potassio, $K_2Cr_2O_7$, in H_2SO_4. Il gas Cl_2 viene fatto

altamente corrosiva di HF e di F_2, specialmente ad alte temperature; quest'ultimo intacca il vetro e quasi tutti i metalli.

gorgogliare nell'acqua.

Il cloro, Cl_2, è presente in natura come ione cloruro, Cl^-, nelle acque marine o in estesi giacimenti minerali che hanno avuto origine dalla evaporazione di antichi laghi salati, sotto forma di salgemma o alite, NaCl, silvite, KCl, o di sali doppi come la carnalite, $KCl \bullet MgCl_2 \bullet 6H_2O$. A temperatura ambiente il cloro è un gas verde pallido (il suo nome deriva infatti dal greco χλωρος ' , verde–giallo), tossico, che viene prodotto quasi esclusivamente nel processo di produzione della soda caustica, NaOH, per elettrolisi di soluzioni acquose di cloruro di sodio e nel processo di produzione del sodio per elettrolisi di cloruro di sodio fuso (vedi Paragrafo 17.11).

In laboratorio si può ottenere per ossidazione di Cl^- con diversi ossidanti, per esempio il permanganato di potassio, il bicromato di potassio (vedi Figura 19.22) e i biossidi di manganese o di piombo:

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad \Delta E_3 = +494\ kJ \bullet mol^{-1}$$

Il cloro, meno reattivo del fluoro, è tuttavia un ossidante ($E°_{Cl_2/Cl^-}$ = 1,36 V); può essere conservato allo stato liquido in bombole di ferro.

Il bromo (dal greco brw`mo", fetore) è presente in natura in suoi composti, come ad es. i bromuri. È un liquido rosso scuro–marrone, volatile, che ha un odore sgradevole intenso ed è irritante per gli occhi e la gola. Viene generalmente ottenuto dal Br^- presente nelle acque madri delle saline o, su scala industriale, trattando un bromuro con un ossidante come il cloro:

$$Cl_2 + 2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$$

In entrambi i casi, nella soluzione acquosa leggermente acidificata con acido solforico (pH ca. 3,0) è insufflato cloro ed il bromo prodotto è allontanato allo stato di vapore con una corrente d'aria e fatto interagire con una soluzione di carbonato di sodio dalla quale per acidificazione e successiva distillazione si separa bromo elementare puro.

Anche lo iodio è presente nell'acqua di mare ma in quantità tale da non essere conveniente un suo sfruttamento economico. Esso si concentra in alcuni organismi marini e di conseguenza può essere ottenuto, ad esempio, dalle ceneri di alcune alghe. Una produzione industriale di iodio utilizza il nitrato sodico cileno (salnitro del Cile) che contiene piccole quantità di iodato di sodio ($NaIO_3$).

Dalle soluzioni acquose del salnitro cristallizza $NaNO_3$ puro che è separato dalle acque madri in cui si concentrano maggiori quantità di iodato. Per riduzione dello iodato si ottiene I_2:

$$2\ IO_3^- + 5\ SO_2 + 4\ H_2O \rightarrow I_2 + 5\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$$

Un altro metodo industriale per ottenere I_2 utilizza il processo di ossidazione di I^- contenuto nei laghi salati:

$$Pt/\ MnO_4^-\ ,\ Mn^{2+}\ ,\ H^+$$

Lo iodio è un solido nero con lucentezza metallica che sublima facilmente senza fondere a pressione atmosferica dando vapori violetti (il nome iodio deriva appunto dal greco ijoeidh ‰ ~, ioeidès, violetto). Le soluzioni di iodio in solventi organici hanno colore diverso a secondo della natura del solvente, probabilmente

in seguito a formazione di complessi dello iodio con il solvente. In solventi non basici lo iodio presenta lo stesso colore che possiede in fase vapore, perché le interazioni tra le molecole I_2 e quelle di solvente sono deboli. In solventi più basici, come per esempio gli alcoli, la colorazione varia da arancio fino al bruno.
L'astato si può trovare in tracce in alcuni minerali ed è radioattivo. Tutto ciò che si conosce su questo elemento deriva da studi fatti su tracce prodotte artificialmente per bombardamento con particelle α del bismuto, $^{119}_{83}Bi$, che produce $^{211}_{85}At$.
Sono noti gli isotopi $^{210}_{85}At$ e $^{211}_{85}At$, il più stabile dei quali ha un tempo di dimezzamento di ca. 3,8 ore. Può formare infatti uno ione astaturo, At^-, e composti in cui ha stati di ossidazione formali positivi (per es. AtO^-, AtO_3^-).

19.8.3 Usi

La maggiore quantità del fluoro prodotto viene utilizzato per produrre UF_6, solido volatile, necessario per produrre uranio arricchito usato come combustibile per i reattori nucleari. L'ossido di uranio è fatto reagire con il fluoruro di idrogeno per dare fluoruro di uranio(IV).

$$3\ Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$$

Quest'ultimo viene ossidato con F_2 a fluoruro di uranio(VI):

$$UF_{4(s)} + F_{2(g)} \rightarrow UF_6\ \text{(solido bianco)}$$

Nel processo di fissione dell'uranio (Capitolo 18), che avviene nelle centrali nucleari e che sviluppa una notevole quantità di energia, vengono prodotti anche altri elementi, tra i quali il

plutonio. Sia essi che i loro ossidi possono reagire con gli agenti fluoruranti, ma solo l'uranio forma un fluoruro volatile, UF_6, facilmente isolabile. Ciò permette il recupero dell'$^{235}UF_6$ che viene separato da $^{238}UF_6$ facendo passare il floruro gassoso attraverso una barriera porosa che funge da setaccio. Infine l'UF_6 gassoso viene trasformato in polvere di ossido di uranio.
Un altro importante uso del fluoro è nella preparazione del **teflon**, politetrafluoroetilene, materiale plastico molto inerte che per la sua completa resistenza agli agenti chimici, e come isolante elettrico ha trovato numerose applicazioni. (È noto il suo uso come rivestimento di pentole antiossidanti e per la preprazione di membrane porose idrorepellenti e traspiranti).
Tra gli altri usi del fluoro si ricorda quello per la preparazione dei fluoroclorocarburi; per esempio CCl_3F, $CClF_3$, CCl_2F_2, CF_2CCl_2 usati come fluidi refrigeranti non tossici. Alcuni sono brevettati con il nome di **freon** seguito da un numero. Essi possono essere dannosi per l'ambiente perché reagiscono con l'ozono, O_3, negli strati superiori dell'atmosfera abbassandone la concentrazione ed il loro uso è stato drasticamente ridotto. Alcuni idrocarburi perfluorurati però sono usati come sostituti del sangue grazie alla elevata solubilità in essi dell'ossigeno. Polimeri perfluorurati vetrosi, amorfi, solubili, traparenti e a basso indice di rifrazione sono usati per ottenere coperture protettive di circuiti integrati e fibre ottiche.
Un altro importante uso di un composto del fluoro, NaF, è come anticarie; viene aggiunto alle acque potabili in concentrazioni di F^- di ca. 1ppm.

Il cloro fu il primo alogeno isolato in forma elementare. Circa il 70% del cloro prodotto viene utilizzato per la preparazione di prodotti organici clorurati, quali il cloruro di vinile, dal quale si ottiene il PVC o cloruro di polivinile, un polimero di cui sono note numerose utilizzazioni.
Una delle prime proprietà del cloro ad essere scoperta fu la sua capacità di agire come sbiancante dei tessuti e della carta, ed anche la sua capacità di disinfettare l'acqua; attualmente circa il 20% del suo consumo è per queste applicazioni. Un altro 10% della produzione di Cl_2 è utilizzato per la preparazione di molti composti inorganici (per es. ipoclorito di sodio, NaClO).
Il bromo elementare, Br_2, è l'unico elemento non metallico liquido in condizioni normali. È utilizzato per la preparazione di prodotti organici per l'agricoltura (p.es. il metilbromuro che è un pesticida) e per rendere i tessuti non infiammabili. Come bromuro è utilizzato per la preparazione di emulsioni fotografiche (AgBr) e prodotti farmaceutici (KBr).
Nell'antichità era di gran moda l'utilizzo di un colorante, detto porpora di Tiro, ed erano necessarie circa 1200 lumache per produrre circa 1,5 grammi di colorante; oggi è noto che questo colorante è una sostanza naturale contenente bromo.
Lo iodio è utilizzato in medicina nella cura del gozzo, ingrossamento della ghiandola tiroide. La tiroide, infatti, produce un ormone, fattore di regolazione della crescita (tiroxina), che contiene iodio. Come antisettico è usata una soluzione acquosa o alcolica di I_2 e KI. La produzione mondiale è minore di quella degli altri alogeni, ma trova larghe applicazioni; la maggior parte è utilizzata nella sintesi di prodotti organici (per es. lo iodoformio, CHI_3, usato come antisettico); piccole quantità di ioduro sono

usate come additivo al cibo per animali (KI), nei pigmenti dell'inchiostro e nella preparazione di pellicole fotografiche (AgI).

19.8.4 Composti

a) Alogenuri di idrogeno: HX. Sono composti che per interazione con l'acqua subiscono dissociazione parziale o quantitativa. Le soluzioni acquose risultanti sono dunque soluzioni di acidi e sono normalmente indicate come acidi alogenidrici. L'acido cloridrico, HCl, è tra questi la specie di cui si ha una produzione industriale notevole, molto maggiore dell'acido fluoridrico, HF. L'acido bromidrico, HBr, e l'acido iodidrico, HI, sono prodotti in quantità inferiori. La stabilità di questi composti decresce all'aumentare della dimensione dell'alogeno, come dimostra l'entità dell'energia necessaria a rompere il legame idrogeno–alogeno. Essa varia nel modo seguente: HF, 565; HCl, 431; HBr, 364; HI, 297 kJ • mol^{-1}.

Il fluoruro di idrogeno è un liquido a temperature inferiori ai 20 °C; bolle a 19,5 °C e questa temperatura è molto più alta delle temperature di ebollizione degli altri alogenuri di idrogeno. Ciò è una conseguenza della presenza di legami ad idrogeno; le molecole si associano anche in fase gassosa formando specie $(HF)_2$ e $(HF)_6$.

Una parziale associazione persiste anche in soluzione acquosa (nota come "acido fluoridrico") in cui sono state trovate, oltre che molecole $(HF)_n$, specie come l'anione HF_2^-.

È prodotto industrialmente per reazione a caldo di CaF_2 con acido solforico concentrato:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

HF gassoso, tossico, e le sue soluzioni acquose, molto corrosive, sono conservati in recipienti di rame o di resine sintetiche poiché

attaccano il vetro e i silicati in genere, con formazione di tetrafluoruro di silicio (HF gas) o di acido esafluorosilicico (HF in soluzione) secondo le seguenti reazioni:

$$SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

$$SiO_2 + 6\ HF \rightarrow [SiF_6]^{2-} + 2\ H_3O^+$$

L'acido fluoridrico in soluzione acquosa è un acido debole che dà luogo all'equilibrio:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

caratterizzato da $pK_a = 3{,}2$.

Il cloruro di idrogeno, HCl, molto puro, si può ottenere per reazione diretta fra gli elementi. La reazione è esotermica e la miscela idrogeno–cloro è esplosiva in presenza di luce. In laboratorio, HCl si può ottenere per interazione di cloruro di ammonio con H_2SO_4 concentrato. HCl è un gas dall'odore pungente, molto solubile in acqua. L'acido cloridrico è la soluzione di un acido forte completamente dissociato:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\ H_2O$$

ed è conservato in recipienti di vetro o di plastica.

Le soluzioni acquose in commercio sono generalmente al 37% in peso e sono note come acido muriatico.

Il bromo si combina a caldo con l'idrogeno dando il bromuro di idrogeno, HBr. Non è possibile ottenere HBr per trattamento dei suoi sali con acido solforico concentrato perché Br^- subirebbe ossidazione a bromo elementare.

È prodotto industrialmente per interazione degli elementi a 200–400°C in presenza di catalizzatori. Le soluzioni acquose, indicate come acido bromidrico, sono le soluzioni di un acido forte.
In laboratorio, lo si può preparare per bromurazione del fosforo e successiva reazione con acqua del tribromuro formatosi:

$$6\,LiH + 8\,BF_3 \rightarrow 6\,LiBF_4 + B_2H_6$$

Quantità ridotte di ioduro di idrogeno, HI, sono preparate industrialmente per interazione degli elementi (>300°C e catalizzatori).
È prodotto più spesso per riduzione dello iodio con solfuro di idrogeno:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

HI è un gas incolore che si ossida all'aria ancor più facilmente di HBr e si decompone negli elementi già a temperatura ambiente, anche se è necessaria la presenza di un catalizzatore.
In soluzione acquosa (soluzione di acido iodidrico) è completamente dissociato. È un acido più forte dell'acido bromidrico.

b) Alogenuri. Sono composti binari in cui l'alogeno è associato con altri elementi. Tutti gli elementi, con l'eccezione di alcuni gas nobili, formano alogenuri con caratteristiche notevolmente diverse a seconda dell'elemento con cui l'alogeno è combinato. Sono ionici gli alogenuri con metalli che hanno stato di ossidazione +1, +2 o +3, come i metalli dei gruppi I A e II A (escluso il Be), molti lantanidi ed attinidi e diversi metalli di transizione.

Alogenuri con carattere prevalentemente ionico sono buoni conduttori allo stato fuso e possiedono elevati punti di fusione e

di ebollizione; quelli con predominante carattere covalente sono gassosi o liquidi volatili e non conduttori allo stato liquido.
Sono covalenti gli alogenuri formati con i non metalli che hanno un'alta elettronegatività (BCl_3, $SiCl_4$, PCl_5) o con i metalli che hanno numero di ossidazione variabile nei loro stati di ossidazione più alti.

c) Composti ossigenati. Del fluoro si conoscono i composti binari: OF_2, O_2F_2 e O_4F_2.

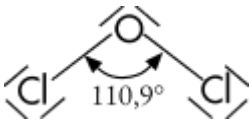
OF_2 è un gas ed è fortemente ossidante; la molecola ha forma di V, con un angolo di legame leggermente maggiore di 103° e una distanza F–O di 142 pm.
O_2F_2, O_4F_2, molto instabili, si possono ottenere provocando una scarica elettrica in una miscela di F_2 e O_2 a temperature e pressioni molto basse.
I più noti ossidi del cloro sono: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7.
Il monossido di dicloro è un gas giallo scuro che esplode quando riscaldato.
Si prepara trattando l'ossido di mercurio(II) con cloro gassoso diluito con aria a 300°C:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

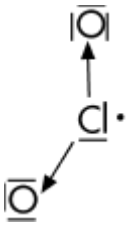
È molto solubile in acqua in cui si ha l'equilibrio:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2\ HClO \text{ (acido ipocloroso)}$$

ed interagisce con idrossido di sodio formando ipoclorito di sodio.
Gran parte del Cl_2O prodotto industrialmente è usato per preparare gli ipocloriti.
La sua struttura può essere rappresentata nel modo seguente:



Il biossido di cloro è un gas giallo, esplosivo, con molecola angolare; l'angolo O–Cl–O è di 117°:



Il gas è paramagnetico poiché la molecola contiene un elettrone spaiato, tuttavia mostra scarsa tendenza a dimerizzare perché l'elettrone spaiato è delocalizzato.
Si prepara industrialmente riducendo il clorato di sodio ($NaClO_3$) con biossido di zolfo in soluzione di acido solforico:

$$2\ IO_3^- + 5\ SO_2 + 4\ H_2O \rightarrow I_2 + 5\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$$

È un forte ossidante utilizzato in alcuni processi industriali, per sbiancare la carta o le farine o come antisettico nella depurazione delle acque. Data la sua natura esplosiva non viene tuttavia mai trasportato, ma preparato sul luogo al momento dell'impiego. Le soluzioni acquose, abbastanza stabili al buio, si decompongono rapidamente alla luce dando HCl e $HClO_3$. In soluzione alcalina disproporziona dando cloriti e clorati:

$$2\ ClO_2 + 2\ OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

L'esaossido di dicloro, Cl_2O_6, si forma trattando il biossido, ClO_2, con ozono.

È un liquido rosso scuro oleoso costituito da molecole dimere $(ClO_3)_2$, che si decompone perdendo ossigeno e dando ClO_2. In soluzione acquosa dà una miscela di acido clorico e perclorico:

$$4\ KO_{2(s)} + 2\ H_2O \rightarrow 3\ O_2\uparrow + 4\ OH^- + 4\ K^+$$

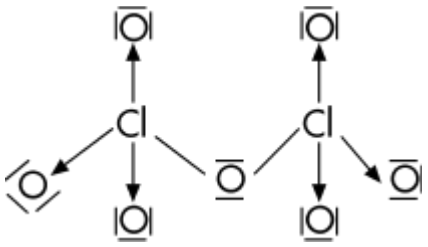
e in soluzione alcalina, una miscela di clorato e perclorato:

$$Cl_2O_6 + 2\ HO^- \rightarrow \underset{\text{clorato}}{ClO_3^-} + \underset{\text{perclorato}}{ClO_4^-} + H_2O$$

L'eptaossido di dicloro (un tempo denominato anidride perclorica), sensibile agli urti, è un liquido incolore oleoso che si può ottenere per disidratazione dell'acido perclorico con P_4O_{10} a –10°C e successiva distillazione sotto vuoto:

$$2\ HClO_4 \xrightarrow{P_4O_{10}} Cl_2O_7 + H_2O$$

Reagisce con acqua o alcali dando ioni perclorato, ClO_4^-. Nella molecola ciascun atomo è legato all'altro da un atomo di ossigeno a ponte ed a tre altri atomi di ossigeno terminali:



Gli ossidi del bromo sono difficili da preparare a causa della loro bassa stabilità termica; quelli meglio caratterizzati sono Br_2O e BrO_2. L'ossido di dibromo, liquido scuro, si forma in modo

analogo al corrispondente composto di cloro, ma si decompone al di sopra dei –40°C per dare Br_2 ed O_2.
Si prepara, puro, per decomposizione di BrO_2 sotto vuoto. BrO_2 si forma per interazione dell'ossigeno con bromo e può essere isolato per trattamento di Br_2 con ozono (O_3) in solventi organici alogenati a basse temperature (–78°C).
È molto instabile e si decompone per riscaldamento a 0°C in Br_2 e O_2.
Degli ossidi di iodio, il più importante e il più stabile è il pentaossido di diiodio, I_2O_5; è ottenuto in cristalli bianchi, molto igroscopici, per disidratazione dell'acido iodico, HIO_3:

$$C(grafite) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

È una specie ossidante ed è usato per la determinazione del CO nelle miscele di gas (per es. nei gas di scarico delle automobili). Il monossido di carbonio è ossidato quantitativamente a temperatura ambiente come segue:

$$C(grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Il dosaggio dello iodio prodotto da questa reazione permette di determinare il CO presente nella miscela. Gli ossidi I_2O_4 e I_4O_9 sono molto meno stabili. I_2O_4 è un solido giallo che si può ottenere per ossidazione di I_2 con ozono; si decompone a circa 80°C, ed a 135°C produce I_2O_5. I_4O_9 è una polvere gialla, igroscopica, che si decompone dando I_2O_5 per riscaldamento sopra 75°C. Non è nota la struttura di questi ossidi e la natura di altri ossidi di iodio è molto incerta.

Sono noti numerosi ossiacidi degli elementi del gruppo VII B; in generale la loro chimica e quella dei relativi sali è abbastanza complicata. Di molti di questi composti si conoscono solo le soluzioni.

Gli acidi ipoalogenosi, HXO (X = Cl, Br, I nello stato di ossidazione formale +1), sono acidi deboli, molto instabili, con ottime capacità ossidanti.

È possibile ottenerli per spostamento dell'equilibrio di reazione degli alogeni con l'acqua, addizionando l'ossido di mercurio (II).

Industrialmente si preparano soluzioni degli anioni XO^- (che contengono anche X^-) per reazione di X_2 con soluzioni acquose di idrossidi, realizzata a temperatura ambiente o a temperature inferiori (a 0°C quando $XO^- = BrO^-$):

$$[H_3O^+] = 2C_a \quad \text{e} \quad pH = -\log(2 \cdot C_a)$$

Temperature superiori inducono disproporzione in X^- e XO_3^-.

Le soluzioni di **ipoclorito di sodio** sono molto note (comuni denominazioni commerciali sono "varechina" o "candeggina"); per le loro proprietà ossidanti sono usate, diversamente diluite, per candeggiare, disinfettare e sterilizzare.

Il solo acido alogenoso noto è l'acido cloroso, $HClO_2$ ($K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$); l'esistenza di $HBrO_2$ è dubbia. L'acido cloroso si può ottenere solo in soluzione e si prepara trattando una soluzione acquosa di clorito di bario con acido solforico diluito, mentre i suoi sali, i cloriti, si preparano per reazione di ClO_2 con perossidi in ambiente alcalino:

La comune candeggina casalinga contiene lo ione

$$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow I^- + 3H_2O$$

ipoclorito, ClO^-, formato quando Cl_2 si scioglie in una base. Il "cloro per piscine" è ipoclorito di calcio.

Gli acidi clorico, $HClO_3$, e bromico, $HBrO_3$, che si ottengono trattando i corrispondenti sali di bario con acido solforico, esistono solo in soluzione diluita; il tentativo di concentrare le loro soluzioni produce detonazione. Più stabili degli acidi, che sono acidi forti e forti ossidanti, sono i corrispondenti sali; quelli dei metalli alcalini hanno diverse applicazioni.
$NaClO_3$, per esempio, è usato come erbicida con effetti duraturi e $KClO_3$ per preparare fuochi d'artificio e fiammiferi. Allo stato solido i clorati devono essere trattati con cautela perché possono esplodere per riscaldamento, per triturazione o per contatto con sostanze riducenti.
L'acido iodico, HIO_3, ottenibile per ossidazione di una soluzione acquosa di iodio con ossidanti energici quali l'acido nitrico fumante o l'ozono, può essere invece isolato allo stato puro:

$$H_2 = E_2 + PV_2 \qquad\qquad H_1 = E_1 + PV_1$$

Esso è un solido bianco cristallino che sciolto in acqua si comporta da acido forte ed energico ossidante. Dei peracidi, la cui formula generale è HXO_4 (X = Cl, Br e I), gli acidi perclorico e periodico sono i più noti.
L'acido perclorico può essere ottenuto per distillazione a bassa pressione di una miscela di perclorato di sodio ed acido cloridrico concentrato. Il composto anidro è un potente agente ossidante estremamente pericoloso, perché può esplodere spontaneamente e reagisce in modo esplosivo con sostanze organiche. Le sue

soluzioni acquose, invece, mostrano capacità ossidanti molto deboli a temperatura ambiente.
In soluzione acquosa è uno degli acidi più forti che si conoscano e forma una serie di monoidrati di cui il più noto è il monoidrato, $HClO_4 \cdot H_2O$, che è un composto ionico contenente ioni H_3O^+. È possibile ottenere i perclorati per disproporzione dei clorati:

$$Li_2\ [(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2\ (\sigma 2s)^2]$$

ma attualmente sono preparati utilizzando il perclorato di sodio, $NaClO_4$, prodotto da elettrolisi di $NaClO_3$. Il perclorato di potassio e il perclorato di ammonio, per esempio, che hanno importanti applicazioni, sono ottenuti facilmente per trattamento di una soluzione di $NaClO_4$ con KCl o NH_4Cl.
L'acido periodico esiste in varie forme che differiscono per il grado di idratazione e può essere ottenuto dal suo sale di bario per trattamento con acido solforico o acido nitrico. Da queste soluzioni si ottiene in cristalli l'acido ortoperiodico o paraperiodico, H_5IO_6.
H_5IO_6 fonde con decomposizione a circa 130°C ed è un acido debole. Per riscaldamento a pressione ridotta, a 100°C si disidrata dando la specie HIO_4.
Invece per riscaldamento a temperature superiori ai 100°C, si decompone in I_2O_5 e O_2:

$$2\ H_5IO_6 \xrightarrow{100°C} 2\ HIO_4 + 4\ H_2O$$

$$2\ HIO_4 \xrightarrow{200°C} I_2O_5 + O_2 + H_2O$$

I periodati, che si possono ottenere per ossidazione con cloro degli iodati in soluzione alcalina, sono importanti come forti ossidanti; sono in grado, per esempio, di ossidare il manganese nello stato di ossidazione +2 a permanganato, MnO_4^-.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.9 Gruppo 0 (gruppo 18): gas nobili

19.9.1 Proprietà generali

Gli elementi che costituiscono questo gruppo della tavola periodica sono He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. Sono tutti gas monoatomici caratterizzati da volatilità elevata; il campo di temperatura entro il quale essi possono esistere allo stato liquido è limitato poiché hanno tutti un basso punto di ebollizione. La Tabella 19.10 riporta i dati chimico–fisici più importanti degli elementi di questo gruppo.

Se si fa eccezione per l'elio, che possiede la configurazione elettronica $1s^2$, tutti gli altri elementi del gruppo possiedono uno strato di elettroni p completamente pieno sebbene gli strati esterni con $n \geq 3$ abbiano ancora altri orbitali (d, f, etc.) vuoti ad energia accessibile. Questi strati completi di elettroni sono responsabili degli elevati potenziali di ionizzazione degli elementi che fino a poco tempo fa si pensava fossero chimicamente inerti (da cui il nome **gas inerti**). Recentemente però è stata preparata una serie di composti dello xenon, oltre a due fluoruri di kripton, e quindi la denominazione di gas nobili è senz'altro da preferire a quella di gas inerti. Salvo che per l'elio ed il radon, l'estrazione di questi elementi si effettua mediante distillazione frazionata dell'aria liquida.

Fin dal 1785 Cavendish aveva osservato la presenza nell'atmosfera di un costituente inerte che non poteva essere convertito da una

scarica elettrica in acido nitrico come invece avveniva per azoto ed ossigeno, ma per circa un centinaio di anni i chimici ignorarono la sua esistenza, nonostante le ripetute ed accurate analisi di campioni dell'atmosfera di ogni parte del mondo.

TABELLA 19.10 Tabella dati chimico-fisici

Simbolo	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
N. atomico	2	10	18	36	54	86
Configurazione elettronica esterna	$1s^2$	$2s^2\ 2p^6$	$3s^2\ 3p^6$	$4s^2\ 4p^6$	$5s^2\ 5p^6$	$6s^2\ 6p^6$
Raggio atomico (nm)	0,13	0,14	0,17	0,18	0,20	
Potenziale di prima ionizzazione (kJ/mol)	2372	2080	1519	1351	1159	1038
Temperatura di fusione (°C)	−272	−249	−189	−157	−112	−71
Temperatura di ebolliz. (°C)	−269	−246	−186	−152	−107	−62

Solo nel 1894 Rayleigh e Ramsey, che avevano sviluppato particolari tecniche di misura della densità dei gas, annunciarono non solo la scoperta di un nuovo elemento ma la sua appartenenza a un nuovo gruppo del sistema periodico, vista la mancanza di reattività anche in condizioni sperimentali drastiche, e proprio per la sua inerzia chimica lo denominarono argon (dal greco ajrgov~, inerte). In base a misure della velocità di propagazione del suono nei gas si poté calcolare il rapportoγ tra i calori specifici a pressione e volume costante e stabilire che il gas era costituito da molecole monoatomiche.

Al 1895 risale la scoperta in un minerale di uranio, la cleveite, di un altro membro della famiglia dei gas nobili; l'elemento studiato presentava uno spettro contenente linee osservate precedentemente solo nello spettro solare e per tale motivo fu chiamato elio.

Negli anni immediatamente successivi sempre da Ramsey e collaboratori furono isolati i rimanenti elementi stabili del gruppo

cioè neon, kripton e xenon.
I gas nobili sono presenti in piccole quantità nell'atmosfera. Alcuni di essi sono prodotti del decadimento radioattivo e le quantità presenti nel minerale da cui hanno origine possono a volte essere usate per determinarne l'età.
L'argon, di gran lunga il più abbondante, ha origine per decadimento dopo cattura di un elettrone da parte dell'isotopo 40 del potassio.
Isotopi del radon si formano durante alcune disintegrazioni radioattive e anche l'elio è un prodotto del decadimento radioattivo. Infatti durante l'emissione di particelle alfa da parte di alcuni minerali (ad esempio la pechblenda), alcune di tali particelle acquistano due elettroni ossidando altri elementi circostanti e trasformandosi in atomi di elio.
Questi ultimi possono rimanere occlusi nella roccia in cui si formano se essa è sufficientemente impermeabile. Discrete quantità di elio sono pure presenti in alcuni idrocarburi naturali. Tuttavia l'attrazione gravitazionale della Terra non è sufficientemente grande per evitare la fuga di atomi di elio dall'atmosfera. Ciò spiega perché la concentrazione di elio nell'atmosfera è di gran lunga inferiore a quella dell'argon, anche se nell'universo dopo l'idrogeno esso è l'elemento più abbondante; si stima infatti che l'elio costituisca una parte della massa dell'universo non inferiore al 25%.

19.9.2 Usi

I gas nobili rivestono un ruolo specifico in alcuni tipi di industria. Storicamente il primo uso su larga scala dell'elio, gas non illuminante, riguardò la sostituzione dell'idrogeno negli aerostati.

Oggi se ne fa un largo uso, insieme all'argon, come costituente di atmosfere inerti in particolari processi metallurgici, ad esempio nella produzione di Mg, Al, Ti, acciaio inox e nelle saldature. Per la sua inerzia chimica e stabilità alle radiazioni viene utilizzato insieme all'ossigeno come fluido per il trasporto di calore in reattori nucleari e nelle bombole per uso subacqueo. Inoltre il punto di ebollizione normale dell'elio è 4,2 K, per cui esso è il refrigerante liquido che raggiunge la temperatura più bassa possibile, e quindi è usato nello studio di processi condotti a temperature molto basse e per raffreddare magneti di elevata potenza negli acceleratori di particelle.
L'argon viene utilizzato per il riempimento di lampadine a incandescenza, per rallentare il processo di ossidazione dei filamenti di tungsteno, di tubi elettronici e di contatori Geiger mentre il neon per i tubi di scarica fluorescenti. Il radon presenta applicazioni biomediche come sorgente di particelle alfa nella cura dei tumori. Anche lo xenon ha un potenziale uso in campo medico in quanto, essendo solubile nel sangue, agisce da anestetico nello stesso modo in cui agisce l'ossido di diazoto, N_2O, chiamato anche gas esilarante.

19.9.3 Composti

La scoperta della reattività dei gas nobili è recente; fino a pochi anni or sono tutto ciò che si era potuto ottenere erano i cosiddetti clatrati, composti in cui gli atomi di questi gas non sono legati chimicamente ma sono solo intrappolati nelle cavità di un reticolo cristallino. Ad esempio alcune sostanze che cristallizzano con strutture molto aperte, cioè con interstizi nel reticolo cristallino, quali l'acqua, l'idrochinone, il fenolo e la pirocatechina, possono

intrappolare molecole di gas durante la cristallizzazione sotto pressioni di 10÷50 atm di argon, kripton, xenon o di altre piccole molecole, formando i clatrati. I gas intrappolati non vengono rilasciati se non dopo la distruzione del reticolo cristallino.
Il problema della sintesi di composti di gas nobili fu risolto nel 1962 da N. Bartlett, il quale osservò che O_2 reagisce con PtF_6 per formare un composto solido di formula O_2PtF_6. Partendo dalla constatazione che lo xenon ha un potenziale di ionizzazione molto vicino a quello dell'ossigeno molecolare, egli lo fece reagire con esafluoruro di platino a temperatura ambiente ottenendo rapidamente un solido rosso di composizione $Xe[PtF_6]_x$ con x compreso fra 1 e 2.
Dopo tale scoperta furono ottenuti altri composti di xenon con fluoro e ossigeno ed un numero limitato di composti di kripton e radon. Ad esempio lo xenon reagisce con altri fluoruri termodinamicamente instabili quali RhF_6, RuF_6 e PuF_6 a temperatura ambiente, mentre non reagisce affatto in condizioni normali con quelli stabili. La reazione con fluoro può dare origine a diversi fluoruri con stato di ossidazione diverso a seconda delle condizioni operative.
Il difluoruro di xenon, XeF_2, si ottiene per sintesi diretta in condizioni controllate, sottraendolo dall'ambiente di reazione prima che possa reagire ulteriormente per dare XeF_4. Esso è un solido cristallino costituito da molecole lineari che fonde a 140°C. In presenza di acqua dà luogo alla seguente reazione:

$$\Delta E_V = Q_V - W = Q_V - P\,\Delta V = Q_V - 0$$

Riscaldando una miscela di Xe e F_2 gassosi in rapporto 1:5 alla temperatura di 400°C in un recipiente di nichel si ottiene il

tetrafluoruro di xenon, XeF_4, solido bianco con punto di fusione di 114°C, caratterizzato da una struttura molecolare planare quadrata.
Per ottenere l'esafluoruro di xenon, XeF_6, sono necessarie condizioni più drastiche (pressione elevate) ed un rapporto in moli dei reagenti di uno a venti.
In soluzioni acquose XeF_4 e XeF_6 ossidano l'acqua secondo le seguenti reazioni:

$$XeF_4 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HF + O_2\uparrow + Xe\uparrow$$

$$2\,XeF_6 + 6\,H_2O \rightarrow 12\,HF + 3\,O_2\uparrow + 2\,Xe\uparrow$$

Contemporaneamente all'ossidazione dell'acqua avvengono altre reazioni parallele che producono triossido di xenon:

$$3\,XeF_4 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,XeO_3 + 12\,HF + Xe\uparrow$$

$$XeF_6 + 3\,H_2O \rightarrow XeO_3 + 6\,HF$$

XeO_3 è un solido bianco, non volatile, altamente esplosivo quando viene sollecitato meccanicamente per sfregamento, compressione o riscaldamento. Poiché esso si forma frequentemente nelle reazioni dei composti dello xenon, esso rappresenta sempre un pericolo.
In soluzioni alcaline il triossido di xenon dà lo ione $HXeO_4^-$ che dismuta lentamente dando origine allo ione **perxenato**, XeO_6^{4-}, secondo le seguenti reazioni:

$$XeO_3 + OH^- \rightarrow HXeO_4^-$$

$$4\,HXeO_4^- + 8\,OH^- \rightarrow 3\,XeO_6^{4-} + 6\,H_2O + Xe\uparrow$$

Non è stato ancora possibile ottenere composti di He, Ne, Ar, neppure con il fluoro e sembra probabile che tali elementi siano incapaci di reagire. L'esistenza di composti di kripton, che però è molto meno reattivo dello Xe, è stata accertata, così come quella di un fluoruro di radon, la cui composizione e stabilità non sono state determinate data la sua breve vita.

19.10 Elementi di transizione

19.10.1 Proprietà generali

Quando abbiamo illustrato la costruzione del sistema periodico abbiamo osservato che gli orbitali 3d, 4d e 5d hanno una maggiore energia rispettivamente degli orbitali 4s, 5s e 6s. Come diretta conseguenza di questo fatto, all'aumentare del numero atomico, gli elettroni si collocano prima in questi ultimi orbitali. Gli elementi che presentano questo particolare riempimento sono chiamati elementi di transizione del tipo d e fanno parte del 4°, 5° e 6° periodo (periodi lunghi) della tavola periodica. La Tabella 19.11 riporta il loro numero atomico insieme al loro nome, ai numeri di ossidazione più comuni e alla loro configurazione elettronica.

Come si può notare, questi elementi hanno gli orbitali d parzialmente occupati ad eccezione di Cu, Ag e Au che vengono però considerati elementi di transizione in quanto alcune loro specie ossidate hanno orbitali d incompleti. Gli elementi di transizione possono essere suddivisi in tre serie, ciascuna comprendente dieci elementi (bisogna comunque notare che il lantanio, insieme ai 14 elementi con peso atomico da 58 a 71, fa parte dei cosiddetti lantanidi e l'attimio, insieme ai 14 elementi con peso atomico da 90 a 103, fa parte dei cosiddetti attinidi, di cui parleremo successivamente) e in dieci gruppi verticali di tre elementi ciascuno chiamati generalmente (sotto)gruppi III A, IV

A, V A, VI A, VII A, VIII (comprendente nove elementi: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), I B e II B.
Poiché il numero di elettroni non aumenta nel guscio più esterno, bensì nel penultimo, gli elementi di transizione appartenenti ad uno stesso periodo sono molto simili e la somiglianza è talvolta maggiore che tra elementi di un (sotto)gruppo.
Tra le somiglianze più importanti all'interno di ciascuno dei tre periodi possiamo citare le seguenti: (a) i raggi atomici degli elementi sono quasi uguali, poiché l'effetto di contrazione della nube elettronica dovuto all'aumento del numero atomico (e quindi della carica nucleare) è bilanciato dalla presenza di elettroni in orbitali d che hanno un effetto opposto, e (b) i potenziali di ionizzazione degli elementi vicini variano di poco.
La caratteristica più importante degli elementi di transizione è che essi sono tutti metalli e ciò non è sorprendente poiché il numero di elettroni che essi hanno nel guscio più esterno è piccolo. Però, a differenza dei metalli dei gruppi I A e II A essi sono duri, fragili, ed hanno punti di fusione abbastanza elevati anche se con qualche eccezione (il mercurio, Z=80, è un liquido in condizioni ambientali). Tale differenza è dovuta sia alle piccole dimensioni atomiche sia all'esistenza di legami parzialmente covalenti tra gli ioni nella loro struttura. Un'altra proprietà degli elementi di transizione è l'esistenza di parecchi stati di ossidazione, probabilmente perché nella formazione dei legami possono essere coinvolti, oltre agli elettroni 4s, quasi tutti o alcuni degli elettroni 3d. Il manganese (Z=25), ad esempio, può avere numeri di ossidazione +2, +3, +4, +6 e +7, corrispondenti alla utilizzazione (oltre dei due elettroni del 4s) di zero, uno, due, tre e cinque

elettroni 3d, il rutenio e l'osmio hanno lo stato di ossidazione più alto possibile, cioè +8, per esempio in RuO_4 e OsO_4.

TABELLA 19.11 Elementi del tipo d: numero atomico, nome, numeri di ossidazione, configurazione elettronica

I A | II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
	21 Scandio +3 $(Ar)3d^1 4s^2$	22 Titanio +4,+3 $(Ar)3d^2 4s^2$	23 Vanadio +5,+4,+3,+2 $(Ar)3d^3 4s^2$	24 Cromo +6,+3,+2 $(Ar)3d^5 4s^1$	25 Manganese +7,+6,+4,+3,+2 $(Ar)3d^5 4s^2$
	39 Ittrio +3 $(Kr)\ 4d^1 5s^2$	40 Zirconio +4 $(Kr)\ 4d^2 5s^2$	41 Niobio +5,+3 $(Kr)\ 4d^4 5s^1$	42 Molibdeno +6,+5,+4,+3,+2 $(Kr)\ 4d^5 4s^1$	43 Tecnezio +7 $(Kr)\ 4d^6 5s^1$
	57 Lantanio +3 $(Xe)5d^1 6s^2$	72 Hafnio +4 $(Xe)4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Tantalio +5 $(Xe)4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 Tungsteno +6,+5,+4,+3,+2 $(Xe)4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 Renio +7,+6,+4,+3,+1 $(Xe)4f^{14} 5d^5 6s^2$

Le proprietà degli elementi di transizione si possono così riassumere:

a) possono essere considerati come metalli e di conseguenza, con alcune eccezioni, sono generalmente duttili e malleabili, buoni conduttori di calore e di elettricità e presentano alti punti di fusione e di ebollizione;

b) formano delle leghe sia con altri elementi metallici sia tra di loro;

c) si sciolgono in soluzioni acide poiché sono abbastanza elettropositivi, cioè buoni riducenti, ad eccezione di alcuni che vengono chiamati metalli nobili. Il potenziale di riduzione standard delle coppie redox in cui sono coinvolti molti elementi è minore di $E^o_{H^+/H_2} = 0$ V. Essi, quindi, possono essere ossidati da H^+ in soluzione 1 M e danno soluzioni acquose dei loro ioni come ad esempio Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. Altri elementi come Cu, Ag, Pd, Pt non possono essere ossidati da H^+ 1 M perché i potenziali sono più elevati;

d) molti composti degli elementi di transizione sono paramagnetici, cioè vengono attratti in presenza di un campo magnetico e questa proprietà è legata all'esistenza di

elettroni d spaiati (bisogna ricordare che l'intorno elettrico della specie considerata è un altro fattore importante che influenza l'entità complessiva del paramagnetismo);

e) gli elementi di transizione presentano parecchi stati di ossidazione e la stabilità degli stati di ossidazione più elevati aumenta al crescere del numero atomico, mentre quella degli stati di ossidazione più bassi dimimuisce;

f) le soluzioni acquose di molte specie ioniche si presentano colorate (Figura 19.23); l'energia dei fotoni nel visibile è sufficiente, infatti, a provocare delle transizioni elettroniche tra orbitali esterni i cui livelli di energia sono sufficientemente vicini;

g) molti elementi dei metalli transizionali si comportano da catalizzatori in varie reazioni anche grazie alla facilità di passare da uno stato di ossidazione ad un altro;

h) formano spesso composti non stechiometrici, cioè composti la cui analisi chimica quantitativa non corrisponde alla stechiometria della loro formula;

i) hanno facilità a formare i cosiddetti complessi che vengono anche chiamati composti di coordinazione e che sono costituiti da un atomo o ione centrale accettore di elettroni e da uno o più ligandi donatori di elettroni. Il legame che si forma può essere considerato di tipo dativo e le proprietà delle specie complesse sono diverse sia da quelle della specie accettrice sia da quelle della(e) specie donatrice(i).

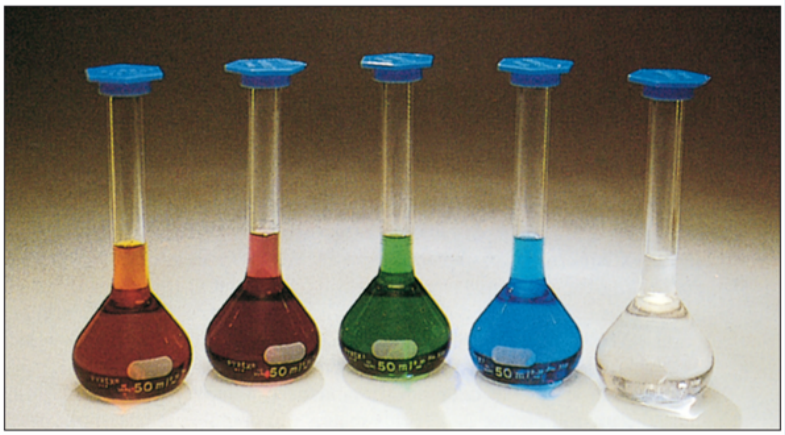


FIGURA 19.23 I composti degli elementi di transizione sono spesso colorati; quelli degli elementi dei gruppi principali di solito sono

Una trattazione dettagliata delle proprietà fisiche e chimiche di tutti gli elementi di transizione esula dagli scopi di questo libro. Nel seguito, quindi, sono riportate solo alcune informazioni sugli elementi più importanti e rappresentativi dei tre periodi, ed in particolare su quelli del 4° periodo e dei gruppi I B e II B.

19.10.2 Cromo: Cr

Generalità, preparazione e usi

Il cromo è uno dei metalli più rari della superficie terrestre. Appartiene al gruppo VI A e presenta generalmente numeri di ossidazione +2 e +3, quando si comporta da metallo, e +6 quando si comporta da non metallo (Figura 19.24).

FIGURA 19.24 Alcuni composti comuni del cromo illustrano i numeri di ossidazione +3 [in $Cr(NO_3)_3$ (viola) e $CrCl_3$ (verde)] e +6 [in K_2CrO_4 (giallo) e

Il minerale più importante per la sua estrazione è la cromite ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Riducendo la cromite con carbone si ottiene una lega di ferro e cromo, chiamata ferrocromo, che è usata come additivo nella preparazione degli acciai al cromo:

$$NaNO_2 \longrightarrow NaNO_3 + NO + Na_2O$$

Se si vuole ottenere cromo puro, si può ridurre il triossido di dicromo con alluminio ad alta temperatura:

$$2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NO_{2(g)}$$

Il cromo metallico è durissimo e, benché in forma polverulenta sia molto reattivo, allo stato compatto è molto resistente alla corrosione.
Esso è, inoltre, dotato di grande lucentezza metallica e si passiva (vedi Capitolo 17) con formazione di una pellicola molto aderente e poco reattiva di ossido autoprotettivo (Cr_2O_3).
Il cromo trova, quindi, largo impiego come materiale di copertura e la cromatura si esegue generalmente elettrolizzando l'oggetto in un bagno di $Na_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4.
Esso viene attaccato da soluzioni di HCl:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{40{,}67\ kJ \bullet mol^{-1}}{109\ J \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}} = \frac{40.670\ J \bullet mol^{-1}}{109\ J \bullet mol^{-1} \bullet K^{-1}} = 373\ K$$

L'impiego principale del cromo si ha nella produzione di acciai speciali, ad esempio quelli Ni/Cr e Ni/Cr/W, e di refrattari.

Ossidi e altri composti

Gli ossidi del cromo sono: CrO, Cr_2O_3 e CrO_3.
Gli ossidi di cromo e di altri metalli transizionali sono usati per ottenere vetri colorati e sono contenuti in molti pigmenti per la pittura (vedi Figura 19.25 e Figura 19.26).
CrO si prepara per disidratazione dell'idrossido cromoso, $Cr(OH)_2$, ottenuto per precipitazione di

FIGURA 19.25 Il vetro colorato si può ottenere aggiungendo piccole quantità di ossidi metallici

sali cromosi, cioè di Cr(II), con una soluzione di KOH o di NaOH.

Il triossido di dicromo, Cr_2O_3, dal caratteristico colore verde, si ottiene per disidratazione di $Cr(OH)_3$, idrossido anfotero di consistenza gelatinosa. Questo composto reagisce con acidi formando sali cromici, cioè di Cr(III), e con le basi formando cromiti, come è illustrato nelle reazioni seguenti:

$$Cr(OH)_3 + 3\,H_3O^+ \rightarrow Cr^{3+}_{(aq)} + 6\,H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow Cr(OH)_4^-$$

$Cr(OH)_4^-$ per disidratazione dà CrO_2^- e 2 molecole di H_2O. $Cr(OH)_3$ si prepara precipitando con soluzioni alcaline Cr^{3+} da soluzioni di sali cromici:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_{2\,(g)}$$

Il triossido di cromo, CrO_3, è un solido rosso che ha carattere acido ed è fortemente ossidante. In soluzione acquosa alcalina forma cromati, CrO_4^{2-}, mentre in ambiente fortemente acido la specie presente è fondamentalmente il bicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, ione dell'acido bicromico. La reazione che porta ad acido cromico è la seguente:

$$CrO_3 + H_2O \rightarrow 2\,H^+ + CrO_4^{2-}$$

al vetro incolore. Il vetro blu spesso contiene l'ossido di cobalto(II), ossidi di rame o di cromo danno il vetro verde, l'ossido di nichel dà il colore porpora, l'ossido di rame o di selenio dà il rosso e un colore verde iridiscente è dovuto all'ossido di uranio.

FIGURA 19.26 I pigmenti per la pittura spesso contengono ossidi dei metalli di transizione: il verde, Cr_2O_3; il bianco, TiO_2 e ZnO; il blu, ossidi di cobalto e alluminio; l'ocra, Fe_2O_3.

L'acido cromico si può isolare dalla sua soluzione acquosa dove è presente in forma dissociata, cioè come H_3O^+ e ioni cromato, CrO_4^{2-}. Tutti i composti del cromo sono colorati ed i più importanti sono i cromati e i bicromati.
La reazione seguente illustra l'equilibrio cromati–bicromati:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O \qquad K = 4 \cdot 10^{14}$$

I bicromati, ovviamente, si convertono nei cromati se vengono trattati con soluzioni di basi forti che spostano a sinistra l'equilibrio.
Essi sono forti ossidanti in ambiente acido e vengono ridotti a sali di Cr^{3+} (verdi) da svariati riducenti come SO_2, Fe^{2+}, etanolo, aldeidi, ecc. Si riporta come esempio la reazione di ossido–riduzione (bilanciata con il metodo delle semireazioni) tra bicromati ed etanolo:

$$\begin{array}{l} 2x \quad Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \\ 3x \quad C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4\,e^- + 4\,H^+ \\ \hline 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ + 3\,C_2H_5OH \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 11\,H_2O + 3\,CH_3COOH \end{array}$$

Questa reazione viene sfruttata nella cosiddetta prova del palloncino che permette di rivelare la presenza di etanolo nell'alito dei guidatori ubriachi.

19.10.3 Manganese: Mn

Generalità, preparazione ed usi

Il manganese appartiene al gruppo VII A e può presentare numerosi stati di ossidazione (+2, +3, +4, +6, +7) a causa della

sua configurazione elettronica esterna, $3d^5\ 4s^2$.
Il metallo è duro e fragile ed è solubile negli acidi poiché, in base ai valori dei potenziali standard di riduzione, è possibile la seguente reazione:

$$Mn + 2\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2$$

Si trova in piccole quantità in quasi tutti i tipi di terreno sotto forma dei suoi composti ed è un elemento essenziale per la vita e lo sviluppo delle piante. I suoi minerali più comuni sono la pirolusite, MnO_2, la braunite, Mn_2O_3, la hausmannite, Mn_3O_4.
Il metallo può essere ottenuto per riduzione di MnO_2 con polvere di alluminio:

$$3\,MnO_2 + 4\,Al \rightarrow 2\,Al_2O_3 + 3\,Mn$$

Tuttavia, la preparazione di leghe riveste maggiore importanza poiché la maggior parte del manganese viene usata nella produzione di acciai speciali. Un esempio di lega è il ferromanganese che si può ottenere per riduzione in altoforno di ossidi misti di manganese e di ferro, usando come riducente carbone o ossido di carbonio. Un altro tipo di lega è quella prodotta con il rame e con il nichel, detta manganina, che risulta un materiale con resistenza elettrica elevata e poco influenzata da variazioni di temperatura. La presenza di manganese negli acciai ha generalmente due funzioni: in piccola quantità (ca. 1%) permette l'eliminazione dello zolfo e dell'ossigeno presenti nell'acciaio (svolge, cioè una funzione desolforante e disossidante) formando con essi composti facilmente separabili, in maggiore quantità impartisce all'acciaio particolare durezza e tenacità.

Ossidi e altri composti

Il Mn forma i seguenti ossidi: MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7. L'ossido di manganese, MnO, di colore grigio–verde è instabile e si ossida facilmente a MnO_2.

Il triossido di dimanganese, Mn_2O_3, ha colore bruno, è basico e si può ottenere riscaldando all'aria (550–900 °C) il biossido di manganese, MnO_2. Quest'ultimo, di colore grigio nero, è insolubile in acqua e si comporta da ossidante in ambiente acido. Viene utilizzato per eliminare la colorazione verde del vetro dovuta a silicati di Fe(II), e nelle batterie a secco come depolarizzante.

L'eptaossido di dimanganese, Mn_2O_7, si presenta come liquido denso e scuro. Si ottiene trattando il permanganato di potassio, $KMnO_4$, con H_2SO_4 concentrato:

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HMnO_4 + K_2SO_4$$

$$2\ HMnO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + Mn_2O_7$$

Mn_2O_7 si discioglie in eccesso di acqua dando una soluzione violetta di acido permanganico, $HMnO_4$, che non può essere isolato:

$$Mn_2O_{7(l)} + H_2O \rightarrow 2\ H^+ + 2\ MnO^-_{4\,(aq)}$$

(acido permanganico)

Uno dei composti più importanti dell'acido permanganico è il suo sale di potassio, $KMnO_4$, che è molto solubile in acqua e dà soluzioni intensamente colorate in violetto. La specie **permanganato**, MnO_4^-, a cui è da attribuire il colore delle

soluzioni, è fortemente ossidante e viene usata per eseguire analisi chimiche quantitative. In ambiente acido il permanganato può essere ridotto a ione manganoso, Mn^{2+}, di colore rosa pallido. In ambiente fortemente alcalino, invece, può essere ridotto a **manganato**, MnO_4^{2-}, che attribuisce alla soluzione una colorazione verde. In ambiente neutro o debolmente alcalino, MnO_4^- si riduce a biossido di manganese, MnO_2. Si riportano per maggiore chiarezza alcune semireazioni redox in cui è coinvolta la specie MnO_4^-:

Semireazione in ambiente acido:

$$\underset{\text{viola}}{MnO_4^-} + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow \underset{\text{rosa pallido}}{Mn^{2+}} + 4\,H_2O \qquad E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}50\ V$$

Semireazione in ambiente alcalino:

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad E°_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = 0{,}56\ V$$

Semireazione in ambiente debolmente alcalino:

$$MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^- \qquad E°_{MnO_4^-/MnO_2,\,OH^-} = 0{,}58\ V$$

Allo stato solido esistono molti sali di colore verde che si possono ottenere a partire da sali manganosi o dal biossido di manganese, MnO_2, per fusione alcalina con una miscela ossidante di Na_2CO_3 e $NaNO_3$. Quest'ultima reazione può essere usata per riconoscere qualitativamente il manganese presente sotto forma di un suo sale.

Un esempio è il seguente:

$$MnCO_{3(s)} + Na_2CO_3 + 2\,NaNO_3 \rightarrow \underset{\text{verde}}{Na_2MnO_4} + 2\,NaNO_2 + 2\,CO_2$$

I manganati, a differenza dei permanganati, sono poco stabili ed hanno forte tendenza a dismutare in MnO_4^- e Mn^{2+} anche in presenza solo di tracce di acidi deboli:

$$5\ MnO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow 4\ MnO_4^- + Mn^{2+} + 4\ H_2O.$$

19.10.4 Ferro

Generalità, preparazione e usi

Il ferro è uno degli elementi più importanti della tavola periodica. Esso appartiene al gruppo VIII ed occupa il quarto posto in ordine di abbondanza sulla crosta terrestre (dopo O, Si e Al). Nel corso dei secoli il suo utilizzo da parte dell'uomo è stato considerato un simbolo di civilizzazione e una delle età archeologiche prende il suo nome.

Il ferro è il costituente essenziale di parecchie centinaia di minerali, si trova allo stato libero nelle **meteoriti** e costituisce circa il 5% della superficie terrestre. I suoi minerali più importanti, che si trovano generalmente mescolati a silicati complessi, sono: l'ematite, Fe_2O_3, la limonite, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, la magnetite, Fe_3O_4, e la siderite, $FeCO_3$. I solfuri di ferro, come ad esempio la **pirite**, FeS_2, chiamata oro matto o oro degli sciocchi per la sua somiglianza alle pepite aurifere, sono anche abbastanza abbondanti, ma non possono essere sfruttati come materia prima per la produzione del metallo perché lo zolfo è un'impurezza nociva nel prodotto finale.

Oltre che sulla superficie terrestre è probabile che il ferro sia presente anche nel centro della terra. Esperienze indirette, infatti, basate sullo studio delle scosse telluriche e dell'azione delle maree, suggeriscono che il centro della terra è liquido ed i calcoli

eseguiti indicano che la densità di questo liquido corrisponde a quella di ferro fuso ad alta pressione.
Il ferro metallico ha una grande tendenza ad ossidarsi (il potenziale di riduzione standard della coppia Fe^{2+}/Fe è più basso di quello della semicoppia di riferimento H^+/H_2 e quindi la reazione: $Fe + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ sarà favorita termodinamicamente) e arrugginisce all'aria umida, ricoprendosi di uno strato di ossido di ferro idrato (vedi Capitolo 17). L'aderenza di quest'ultimo al metallo è molto scarsa e si ha quindi il progressivo deperimento fino alla totale distruzione di oggetti che non siano superficialmente protetti. Questo fenomeno, eccezionale, è dovuto al fatto che il ferro e l'ossido idrato presentano strutture cristalline differenti.
Il ferro si prepara facilmente riscaldando alcuni suoi minerali con carbone, ma il suo ottenimento allo stato puro è molto difficile data la sua alta tendenza ad ossidarsi. Le proprietà meccaniche, però, possono migliorare notevolmente quando sono aggiunte piccole quantità di altri elementi.
Negli impianti industriali siderurgici si utilizzano gli altoforni, torri di acciaio di 20–40 m di altezza e circa 10 m di diametro che sono rivestite internamente con materiali refrattari. Gli altoforni (vedi Figura 19.27) vengono riempiti dall'alto con strati alternati di minerali ferrosi e coke mentre dal basso viene immessa sotto pressione aria a 100°C allo scopo di fare avvenire la combustione incompleta del coke con produzione di CO. Quest'ultimo riduce l'ossido di ferro a ferro metallico secondo la seguente reazione:

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Il ferro fuso così ottenuto, che contiene dal 2,5 al 4% di carbone e viene comunemente chiamato ghisa, cola al fondo (crogiolo) da cui esce all'esterno attraverso dei canali. La ghisa è un materiale fragile e non malleabile e contiene vari tipi di impurezze, come ad esempio P, Mn, S e Si.
L'acciaio, è invece una lega di ferro e carbonio con un tenore di carbonio compreso tra lo 0,05% e l'1,5%. Per la sua produzione si usano dei convertitori ad ossigeno detti Bessmer che sono simili a grossi crogioli.

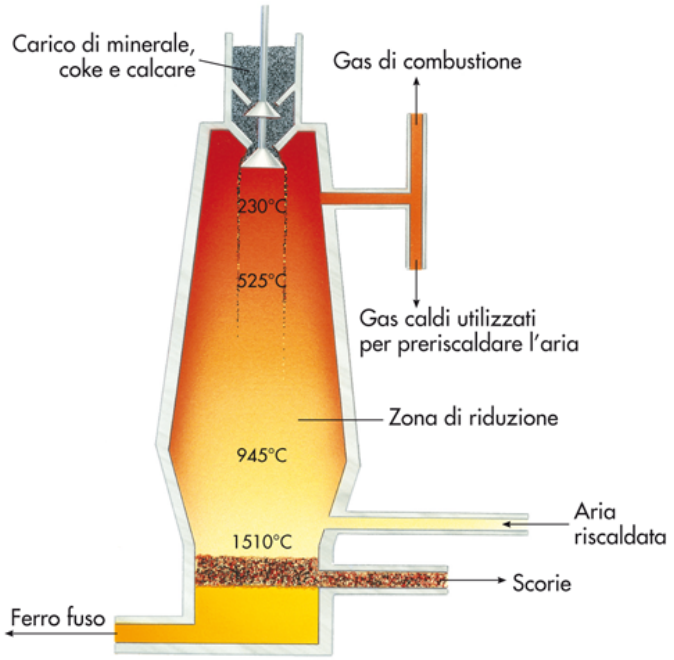


FIGURA 19.27 Un altoforno utilizzato per la riduzione del minerale di ferro a ferro. Le fornaci più moderne hanno un diametro interno di 14 m e possono produrre più di 10.000

L'aria compressa immessa nel fuso di ghisa brucia il carbonio ed il fosforo. Quest'ultimo viene ossidato a P_4O_{10} ed eliminato come $Ca_3(PO_4)_2$ poiché il convertitore è rivestito con dolomite, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Lo zolfo presente viene invece eliminato come SO_2.

L'acciaio così ottenuto è duttile, resistente alla trazione, malleabile ed elastico.
Per la produzione di acciai speciali è necessario aggiungere piccole quantità di elementi come ad esempio Ti, V, Cr, Mn, Co, Mo o W. Gli acciai si dividono in dolci, semiduri e duri a seconda del tenore di carbonio.

Ossidi e altri composti

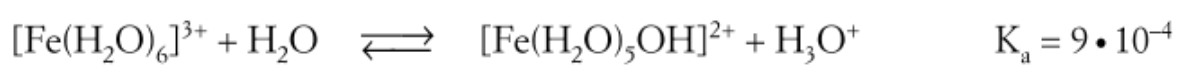
Il ferro nei suoi composti ha numero d'ossidazione +2 e +3. Pertanto i suoi ossidi sono FeO e Fe_2O_3.
L'ossido ferroso, o semplicemente ossido di ferro, FeO, è un solido nero che ha proprietà basiche e reagisce in soluzioni acide formando sali ferrosi.
L'idrossido ferroso, $Fe(OH)_2$, si ottiene come precipitato bianco gelatinoso trattando i sali ferrosi con soluzioni di KOH o NaOH. Esso diventa bruno per ossidazione all'aria trasformandosi in idrossido ferrico, $Fe(OH)_3$, che probabilmente è un ossido ferrico idrato, $FeO(OH) \cdot H_2O$. Quest'ultimo reagisce con gli acidi anche diluiti e con soluzioni concentrate di basi forti secondo le seguenti reazioni:

$$FeO(OH) \cdot H_2O + 3\ H_3O^+ \rightarrow Fe^{3+} + 6\ H_2O$$
$$FeO(OH) \cdot H_2O + 3\ OH^- \rightarrow \underset{\text{ferrato(III)}}{FeO_3^{3-}} + 3\ H_2O$$

La specie ferrato(III) può essere ossidata elettrochimicamente in soluzione alcalina a ferrato(VI), FeO_4^{2-}.
Bisogna notare che spesso vengono citati dei composti contenenti la specie ferrato(IV), ma essi sono probabilmente formati da ossidi metallici misti, come è stato dimostrato mediante indagini di diffrattometria ai raggi X (per esempio Sr_2FeO_4 e Ba_2FeO_4).

L'ossido ferrico o triossido di diferro, Fe_2O_3, si trova in natura come minerale noto con il nome di ematite. Si può ottenere per ossidazione spontanea di FeO all'aria o per riscaldamento a 100°C di $Fe(OH)_3$. Si presenta come solido rosso bruno e viene usato come pigmento e abrasivo.
I composti principali del ferro sono i sali ferrosi come ad esempio $FeSO_4$, $FeCO_3$, $FeCl_2$, e i sali ferrici, come $FeCl_3$ e $Fe_2(SO_4)_3$. Generalmente i sali ferrosi anidri sono di colore bianco mentre quando sono idratati o sciolti in soluzione diventano verde chiaro. Essi possono venire ossidati a sali ferrici in ambiente acido in presenza di ossidanti (NO_3^-, ClO_3^-, PbO_2, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, Cl_2 e Br_2) appartenenti ad una coppia redox il cui potenziale standard di riduzione è più alto di quello della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 V). I sali ferrosi sciolti in acqua formano ioni $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ che in presenza di alcali si separano come precipitato di $Fe(OH)_2$. Tra i sali ferrosi il più importante è il solfato ferroso, $FeSO_4$, che cristallizza dalle sue soluzioni come eptaidrato, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (vetriolo verde). Se quest'ultimo viene lasciato all'aria, si ossida superficialmente a solfato di ferro(III) basico (giallo bruno), $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$, che è di colore bianco se è anidro. $FeSO_4$ forma con i solfati alcalini dei sali doppi come ad esempio $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.
I sali ferrici formano soluzioni rosso brune che sono acide a causa della reazione del Fe^{3+} con H_2O. Lo ione Fe^{3+}, infatti, in soluzione acquosa crea un forte campo elettrico a causa della sua elevata carica e del suo piccolo raggio ionico (elevato potenziale ionico), ed attrae mediamente intorno a sé sei molecole d'acqua, formando l'esacquoione $Fe(H_2O)_6^{3+}$ analogamente allo ione

Al^{3+}. $Fe(H_2O)_6^{3+}$ dà luogo ad una serie di equilibri multipli, uno dei quali è qui rappresentato:



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_a = 9 \cdot 10^{-4}$$

L'acidità di questi acquaioni, come si può notare dal valore delle K_a, è paragonabile a quella dell'acido acetico.
In ambiente molto acido l'equilibrio viene retrocesso, ma, per ottenere soluzioni contenenti quasi esclusivamente $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, bisogna arrivare ad un pH circa eguale a 0.
Tra i sali ferrici il più importante è il solfato ferrico, $Fe_2(SO_4)_3$, che si usa come mordente per coloranti. Esso si prepara per ossidazione di $FeSO_4$ con HNO_3 o trattando l'ossido ferrico con H_2SO_4. Può formare solfati doppi (chiamati allumi secondo la vecchia nomenclatura) come ad esempio l'allume ammonico, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, e l'allume potassico, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.
Il ferro, sia sotto forma di Fe^{2+} che di Fe^{3+} può formare molti complessi con ligandi inorganici o organici. Alcuni sono molto stabili come ad esempio il ferrocianuro, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ed il ferricianuro, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Lo studio delle proprietà chimiche di questi complessi ha contribuito ad approfondire le moderne teorie di legame.

19.10.5 Gruppi I B e II B (Gruppi 11 e 12)

Generalità, preparazione ed usi

Il gruppo I B comprende Cu, Ag e Au, la cui struttura elettronica esterna è $(n-1)d^{10}ns^1$. Questi elementi hanno gli orbitali d

completi e presentano un solo elettrone nell'orbitale ns, analogamente ai metalli alcalini. Presentano numero di ossidazione +1 come questi ultimi, ma possono avere anche numeri di ossidazione più alti (ad esempio esistono le specie Cu^{2+} e Au^{3+}) poiché la differenza di energia tra i livelli (n–1)d ed i livelli ns è piccola.

Cu^{2+}, Au^{3+} o Ag^{+} sono specie fortemente ossidanti e le coppie redox Cu^{2+}/Cu, Au^{3+}/Au e Ag^{+}/Ag hanno valori elevati dei potenziali standard di riduzione, a differenza dei potenziali delle coppie Na^{+}/Na, Li^{+}/Li, K^{+}/K e Cs^{+}/Cs che sono molto negativi. Una conseguenza degli alti valori dei potenziali standard è che gli elementi del gruppo I B non vengono attaccati dagli acidi in assenza di specie ossidanti e sono quindi chiamati **metalli nobili**.

Inoltre i loro ossidi CuO, Cu_2O, Ag_2O e Au_2O_3 hanno caratteristiche molto diverse rispetto a quelli del gruppo I A: ad esempio non sono molto reattivi in acqua a differenza di quelli dei metalli alcalini che reagiscono facilmente formando idrossidi completamente dissociati. Nonostante, quindi, gli elementi del gruppo I B abbiano un solo elettrone nell'orbitale 1s, essi presentano delle marcate differenze di comportamento rispetto ai metalli alcalini e le loro proprietà chimiche sono più simili ad elementi come Ni, Pd e Pt.

Gli elementi del gruppo II B, Zn, Cd e Hg, sono metalli con configurazione elettronica esterna $(n-1)d^{10}ns^{2}$, simile a quella degli elementi alcalino–terrosi Mg, Ca, Sr, Ba (ns^{2}) del gruppo II A. Questi ultimi, però, sono più facilmente ossidabili a causa della loro più bassa energia di ionizzazione.

Alcuni composti dello zinco e del cadmio, come ad esempio i solfati, presentano però delle somiglianze cristallografiche con il solfato di magnesio, $MgSO_4$.
Il numero di ossidazione che accomuna questi elementi è +2, ma il Hg può avere anche numero di ossidazione +1. Un esempio di composto in cui il mercurio ha numero di ossidazione +1 è il cloruro mercuroso (calomelano), Hg_2Cl_2. Bisogna notare che il Hg ha grande tendenza a formare legami covalenti e nei suoi "sali" il contributo covalente al legame è elevato. Il mercurio(I) esiste come specie dimera $^{+}Hg–Hg^{+}$ e non come ione Hg^{+}.

19.11 Elementi di transizione interna: lantanidi e attinidi

19.11.1 Lantanidi o terre rare: proprietà generali e fonti

I lantanidi sono i 15 elementi con numero atomico da 57 (La) a 71 (Lu) che appartengono al sesto periodo della tavola periodica. Essi sono generalmente chiamati elementi di transizione interna o del blocco f poiché tutti, ad eccezione del lantanio, posseggono elettroni negli orbitali 4f. La IUPAC ha proposto di indicare come **lantanoidi** il gruppo di 14 elementi con numero atomico da 58 a 71. Anche se vengono chiamati terre rare, in realtà essi sono relativamente abbondanti nella litosfera dove si trovano per lo più sotto forma di fosfati, ad eccezione del promezio, Pm. Quest'ultimo, infatti, è un elemento instabile che si forma nella fissione dell'$^{235}_{92}U$ e quindi si trova solo in tracce minime nei minerali di uranio.

Il cerio, Ce, è il lantanide più abbondante in natura ed è presente, ad esempio, in quantità maggiori del cobalto, dello stagno e dello zinco; il tulio, Tm, è il meno abbondante in natura ed è presente in quantità simili al mercurio ed all'argento. Le maggiori fonti per la loro produzione industriale sono il minerale **monazite**, che consiste in una miscela di fosfati, MPO_4, (che contiene dal 3 al 10% di torio), e la bastnesite, che è formata da una miscela di

fluorocarbonati, $(M)_2(CO_3)_3 \cdot (M)F_3$, i cui maggiori depositi si trovano in Cina, dove M rappresenta il lantanide.
Per quanto riguarda il comportamento chimico dei lantanidi, essi hanno carattere metallico ed il loro stato di ossidazione più comune è +3, ma alcuni presentano anche gli stati di ossidazione +2 o +4. Quando si trovano nello stato +4, manifestano proprietà ossidanti simili a quelle di analoghe specie metalliche del gruppo del titanio. Nello stato +2 presentano proprietà riducenti tali che in sistemi acquosi si ha rapida ossidazione allo stato +3. I lantanidi presentano proprietà fisiche e chimiche molto simili tra di loro, ma hanno proprietà diverse da quelle degli elementi transizionali del blocco d. La loro separazione è stata difficile in passato a causa delle notevoli somiglianze, ma più recentemente è stata effettuata agevolmente con l'applicazione di metodi basati sull'estrazione con solventi e sullo scambio ionico.
Nella serie dei lantanidi, all'aumentare del numero atomico, si ha il progressivo riempimento degli orbitali 4f, mentre la configurazione elettronica esterna rimane quasi invariata, cioè $4f^n\ 5d^0\ 6s^2$ o $4f^{n-1}\ 5d^1\ 6s^2$ ed una caratteristica è il non coinvolgimento degli orbitali f nella formazione di legami. Questo progressivo riempimento degli orbitali 4f, causa una diminuzione non regolare ma continua del raggio atomico (**contrazione dei lantanidi**) passando dall'elemento più leggero a quello più pesante. La causa di questa contrazione, in analogia con quella meno significativa presente negli elementi del blocco d, è da ricercare nella imperfetta schermatura reciproca tra elettroni del medesimo orbitale dovuta alla forma degli orbitali f. Ciò provoca un'attrazione degli elettroni più esterni via via più elevata (al

crescere della carica nucleare) di quella che si avrebbe se l'azione di schermo fosse più significativa.
La contrazione dei lantanidi influenza alcune loro proprietà chimiche e, in particolare, fa diminuire la basicità degli ossidi, la covalenza di un dato tipo di composto e l'acidità di Lewis dei cationi.
Il tipo di legame nei composti, qualunque sia il loro stato di ossidazione, è prevalentemente ionico, ma i cationi dei lantanidi sono così grandi che gli effetti polarizzanti sugli anioni e sui leganti sono in genere piccoli.
Le proprietà generali più importanti dei lantanidi possono essere così riassunte:

a) lo stato di ossidazione più stabile è il +3;

b) tutti gli ioni tripositivi sono paramagnetici con l'eccezione di La^{3+} e Lu^{3+} i quali sono diamagnetici poiché la loro configurazione elettronica non prevede elettroni spaiati;

c) il momento magnetico di queste specie non è in relazione diretta, però, con il numero di elettroni spaiati 4f poiché è una complicata funzione di contributi orbitali e di spin di cui non parleremo;

d) la reattività dei lantanidi diminuisce quasi sempre all'aumentare delle dimensioni;

e) esistono diversi numeri di coordinazione per questi elementi (in genere più piccoli o uguali a 6) ed i composti che si formano presentano una geometria ben definita. Essendo, però, le dimensioni dei loro ioni maggiori rispetto ai metalli transizionali, generalmente solo specie fortemente chelanti possono competere con le molecole d'acqua di coordinazione;

f) non si ha una chimica metallo–organica molto vasta poiché composti con CO ed NO, numerosi ad esempio per gli elementi di transizione, non risultano molto stabili.

Usi e composti

Le applicazioni dei lantanidi si sono estese in questi ultimi venti anni. Alcuni di essi sono usati in chimica industriale per la preparazione di componenti ottici ed elettronici e per ottenere superconduttori di alta temperatura o in medicina come materiali nelle apparecchiature a raggi X e come radioisotopi. Inoltre, catalizzatori a base di lantanidi sono stati usati in alcune sintesi organiche importanti come ad esempio i processi di polimerizzazione di miscele di butadiene ed isoprene ad elastomeri o l'idrogenazione di alcheni ed alchini.

Oltre ai fosfati, MPO_4, i lantanidi formano numerosi composti intermetallici che coinvolgono metalli del blocco d (ad esempio Mn, Fe, Co, Ni e Cu), la cui proprietà di assorbire rapidamente e reversibilmente idrogeno li rende potenzialmente utili per il suo immagazzinamento e trasporto.

Un altro interessante campo di applicazione dei lantanidi è la spettroscopia di luminescenza che sfrutta la loro caratteristica di dare origine al fenomeno della luminescenza in diverse condizioni sperimentali. Mediante questo tipo di indagine spettroscopica è possibile studiare la struttura di composti naturali e sintetici ed analizzare quantità piccolissime di materiali viventi o morti. L'importanza della luminescenza è cresciuta con l'introduzione nel mercato di lampade a basso consumo o di display per calcolatori e televisori.

Infine un ruolo di grande importanza viene svolto dai lantanidi nello studio dei processi ambientali. Esiste un tipo di analisi strumentale (l'attivazione neutronica) che permette di individuare quantità anche piccolissime (dell'ordine di 10^{-12} grammi) di questi elementi con relativa facilità. Questa facilità di rilevamento

e misura, insieme alle particolari proprietà chimiche di questi elementi, permette il loro uso come traccianti per indagare sulla dispersione di inquinanti nella biosfera e nell'ambiente marino.

19.11.2 Attinidi

La serie degli attinidi è costituita dagli elementi di numero atomico compreso tra 89 (attinio, Ac), e 103 (laurenzio, Lr). In questa serie si riempie il livello 5f. Sono tutti elementi radioattivi: fino al 1940 erano conosciuti solo gli elementi esistenti in natura, cioè attinio, torio, protoattinio ed uranio. Gli altri attinidi sono stati prodotti artificialmente a partire da quella data. Di conseguenza è impossibile determinare univocamente il peso atomico di questi elementi, eccetto che per il torio e l'uranio naturali, in quanto esso varia a secondo della loro origine e non ha alcuna importanza pratica. Generalmente si indica il numero di massa dell'isotopo più comune.

L'instabilità nucleare degli elementi aumenta con il loro numero atomico. Tutti gli isotopi degli attinidi con piccoli tempi di dimezzamento presenti in natura derivano dalle reazioni di decadimento spontaneo che hanno origine dai tre capostipiti delle famiglie radioattive naturali: ^{235}U, ^{238}U e ^{232}Th. Esempi di reazioni nucleari che danno origine ad alcuni isotopi sono le seguenti:

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}\beta \rightarrow {}^{234}_{92}U + {}^{0}_{-1}\beta$$

$$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{231}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha \rightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}\beta \rightarrow {}^{227}_{89}Ac + {}^{4}_{2}\alpha$$

Il torio è presente in natura nella monazite e l'uranio nella pechblenda (vedi Paragrafo 18.2). Gli attinidi hanno tutti proprietà

metalliche e presentano una diminuzione delle dimensioni atomiche all'aumentare del numero atomico. Come i lantanidi, gli attinidi hanno numero di ossidazione +3 (eccetto torio e protoattinio) ma differiscono da questi per una maggiore varietà di numeri di ossidazione poiché gli elettroni 5f sono più facilmente allontanabili rispetto a quelli 4f e possono partecipare alla formazione di legami chimici. Così, mentre l'attinio presenta soltanto il numero di ossidazione +3, il torio, che ha quattro elettroni esterni, ha numero di ossidazione +4, il protoattinio può anche avere il numero di ossidazione +5 e l'uranio, il nettunio, il plutonio e l'americio possono avere anche il numero di ossidazione +6. L'elemento più studiato ed importante dal punto di vista tecnologico è l'uranio poiché è usato come combustibile nei reattori nucleari. Come è stato detto nel Capitolo 18, l'uranio naturale è costituito dal 99,3% di $^{238}_{92}U$ e dallo 0,7% di $^{235}_{92}U$ che è il suo isotopo fissile.

La crescente richiesta di materiali fissili ha fatto sì che si affermassero su grande scala processi di separazione come l'estrazione con solventi (che permette di separare l'uranio dal plutonio e dai prodotti di fissione) e la separazione con resine a scambio ionico, che consente la produzione di uranio arricchito.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

19.12 Composti di coordinazione

In alcuni capitoli precedenti di questo libro abbiamo citato i con
coordinazione, conosciuti anche come complessi. La scoperta di u
numero di questi composti, molti dei quali sono formati dai
transizionali, ha dato origine ad una branca della chimica inorgan
Chimica di coordinazione o Chimica dei composti di coordinazione
I composti di coordinazione sono formati per reazione acido–base
fra un metallo, o più comunemente un catione metallico, e delle
neutre o degli anioni mono o poliatomici. Il metallo agisce come
Lewis, accettando una coppia di elettroni non condivisa che è c
parte delle altre specie che agiscono come basi di Lewis (**le**
ligandi). Alcuni di questi complessi, come ad esempio [Ag(NH
$[AgCl_2]^-$, hanno strutture con simmetria molto semplice, in altri,
esempio $[PtCl_4]^{2-}$, i leganti (gli ioni cloruro) si trovano ai verti
quadrato il cui centro è occupato dal metallo, in questo caso p
presentano una struttura ottaedrica, come ad esempio $[Al(H_2O)_6]$
leganti (le molecole d'acqua) sistemati ai vertici dell'ottaedro ed i
metallico, Al^{3+}, al centro. Altri ancora, come ad esempio [R
presentano il metallo al centro di un prisma triangolare ed i leg
anioni idruro, H^-) ai vertici ed al centro delle facce rettangolari del
I complessi costituiscono una categoria di composti molto importante in Chimica biologica. Si possono citare molti esempi di complessi che fanno parte degli organismi viventi svolgendo importanti funzioni. Come

esempio ricordiamo l'emoglobina (Capitolo 21), in cui attorno ad un catione Fe^{2+} si dispongono quattro atomi di azoto appartenenti ad un anello porfirinico, la vitamina B12 la cui struttura comprende un complesso di cobalto, ecc.

Esistono anche dei complessi dove il metallo si trova formalmente in uno stato di ossidazione zero, come ad esempio $Ni(CO)_4$ (un tetraedro di molecole di CO il cui centro è occupato dall'atomo di nichel) e $Rh_6(CO)_{16}$ che presenta una struttura più complessa, o altri dove lo stato formale di ossidazione del metallo è negativo, come nel $[V(CO)_6]^-$. Molti di questi composti sono molto importanti, sia d di vista teorico sia da quello applicativo in Chimica industriale funzionano da catalizzatori nella catalisi omogenea ed eterogenea geometrie sono generalmente regolari e dipendono ovviame numero e dal tipo di leganti che determinano, insieme al metallo, assunto dal composto. Complessi formati dalla stessa specie meta leganti diversi non presentano generalmente colori uguali (ved 19.28).

Malgrado le apparenti somiglianze tra alcuni complessi ed i cosid doppi (sali nei quali esiste un unico anione che si unisce a du cationi o viceversa), come per esempio $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$, il loro comportamento in soluzione diverso.

Infatti, mentre le proprietà delle soluzioni acquose dei sali doppi r identiche a quelle di una soluzione ottenuta sciogliendo separata loro componenti (in questo caso solfato di rame e solfato di amm proprietà di una soluzione in cui è presente un complesso sono pe quel particolare composto.

FIGURA 1
Composti coordinazi alto: Cu(NH • H_2O blu e $Cu[CH_3)_2$ verde. In ba $K_3[Fe(C_2O$ verde. $[Co(NH_3)_4$ 3 rosso e $[Co(NH_3)_5$ 2 giallo.

Le prime misure sperimentali che permisero di dimostrare l'esist
complessi in soluzione, furono di tipo conduttometrico (vedi Inse
e furono condotte da A. Werner (1866-1919). I valori di conduttar
soluzioni, infatti, risultarono in accordo con l'ipotesi che il
metallico e le specie leganti non fossero dissociati. Bisogna ricorda
conducibilità in acqua è dovuta alla presenza di specie ionich
numero determina un valore più o meno alto delle grandezze (
conduttanza) usate per misurarla. Una descrizione comune del leg
complessi considera che i leganti facciano parte di una
coordinazione al centro della quale si trova la specie metallica.
La composizione delle specie complesse si scrive, generalme
parentesi quadre, e la loro carica totale è uguale alla somma algebr
cariche della specie metallica centrale e dei leganti. Ovviamente
netta dipenderà dalle cariche dei singoli componenti; così, il catio
può formare complessi cationici, come ad esempio $[Fe(H_2$
anionici, come $[Fe(CN)_6]^{4-}$ o neutri come $Fe(acac)_2$ (acetilacet
ferro). Possono esistere anche complessi neutri del Fe(0) come Fe
$Fe_2(CO)_9$.
Bisogna notare che il legame (mediante il meccanismo acido-
Lewis) si forma tra un atomo appartenente al legante che dona un
di elettroni non condivisa (**atomo donatore**) e la specie r
centrale.
I leganti, che possono essere sia specie inorganiche sia specie or
sono detti **monodentati** se sono uniti al metallo attraverso
atomo, **bidentati**, **tridentati**, **tetradentati**, se invece il legame è
mediante due, tre o quattro atomi; i leganti polidentati son
chiamati **chelanti** ed i complessi che essi formano sono
genericamente **chelati** o **complessi chelati**. Il numero di leg
l'insieme dei leganti e la specie metallica centrale è detto **nu**

indice di coordinazione. Nel caso in cui tutti i legan monodentati, il numero di coordinazione coincide con il nun leganti. I composti più numerosi sono quelli con numero di coord sei (predomina la geometria ottaedrica rispetto a quella di triangolare) ed, in misura minore, quelli con numeri di coord quattro (in questo caso sono possibili due geometrie, la tetraed planare quadrata).

Un tipo particolare di complessi sono i cosiddetti **complessi inte** quali i leganti saturano sia il numero di coordinazione sia il nu ossidazione del metallo coordinato. Essi risultano, ovviamente, sono in genere molto stabili e più solubili in solventi organici che i dove spesso sono quasi completamente insolubili.

Un esempio è il dimetilgliossimato di Ni(II):

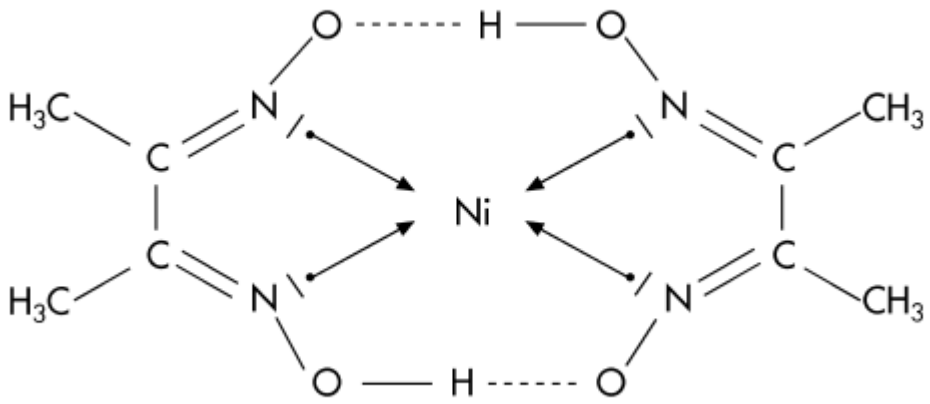


TABELLA 19.12 Alcuni leganti comuni

Legante	Nome	Nome come legante
H_2O	Acqua	Acquo
NH_3	Ammoniaca	Ammin, Ammino
$C{\equiv}O$	Monossido di carbonio	Carbonil, Carbonile
$C{\equiv}N^-$	Cianuro	Ciano
$S{=}C{=}N^-$	Isotiocianato[a]	Isotiociano[a]
$N{\equiv}C{-}S^-$	Tiocianato[a]	Tiociano[a]
F^-	Fluoruro	Fluoro
Cl^-	Cloruro	Cloro
Br^-	Bromuro	Bromo
OH^-	Idrossido	Idrosso
NO_2^-	Nitrito	Nitro
ONO^-	Nitrito	Nitrito
$H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$	Etilendiammina	Etilendiammin (en)
$^-OOC{-}COO^-$	Ossalato	Ossalo (oss)
$(H_3C{-}CO{-}CH{-}CO{-}CH_3)^-$	Acetilacetonato	Acetilacetonato (acac)
$(HON{=}C(CH_3)_2C{=}NO)^-$	Dimetilgliossimato	Dimetilgliossimato (DMG)

[a] In realtà gli anioni isotiocianato e tiocianato sono formule risonanti della stessa specie che nel Paragrafo 19.5.4 è stata chiamat
Nel caso però della formazione di complessi, quando l'anione si comporta da legante, si può differenziare il suo nome a seconda
donatore è l'azoto o lo zolfo.

In Tabella 19.12 sono riportati alcuni leganti comuni, per i
grassetto è evidenziato l'atomo donatore.

19.12.1 Nomenclatura dei complessi

La IUPAC ha proposto delle regole per la nomenclatura dei comple

- Il catione o il metallo si scrivono prima ed il legante dopo.

- I leganti coordinati ad un metallo si nominano seguendo **l'ordine alfabetico**, antep
prefissi che indicano se essi sono presenti più volte (di, tri, tetra, ecc.); non si tiene con
prefissi ai fini dell'ordine alfabetico. Per i leganti complicati si utilizzano i prefiss
tetrakis, **pentakis**, ecc.

- Il numero di ossidazione del catione metallico è indicato con numeri romani messi tı
alla fine del nome.

- Se il complesso è anionico si aggiunge il suffisso –**ato**.

Negli esempi seguenti si attribuiscono i nomi ad alcuni com coordinazione di diverso tipo.

ESEMPIO 19.1

Assegnare il nome ai seguenti ioni complessi seguendo le regole IUPAC:

a) $[AgCl_2]^-$

b) $[Ag(NH_3)_2]^+$

c) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

d) $[PtCl_6]^{2-}$

e) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

f) $[Ni(CO)_4]$

g) $[Co(en)_3]^{3+}$

h) $[Co(H_2O)_5Cl]^{2+}$

a) di–cloro–argentato(I)
b) di–ammino–argento(I)
c) tetra–ammino–platino(II)
d) esa–cloro–platinato(IV)
e) esa–acquo–alluminio(III)
f) tetra–carbonil–nichel(0)
g) tris–(etilendiammino)–cobalto(III)
h) penta–acquo–cloro–cobalto(III)

ESEMPIO 19.2

Assegnare il nome ai seguenti composti seguendo le regole IUPAC:

a) $K_2[PtCl_6]$

b) $[Fe(H_2O)_6]SO_4$

c) $K_4[Fe(CN)_6]$

d) $K_3[Fe(CN)_6]$
e) $[Co(en)_3]Cl_3$
f) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$
g) $Na[V(CO)_6]$
h) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$

In questo caso non si tratta di complessi isolati come nell'Esempio 19.1, ma di sali pe
l'anione, il catione o entrambi sono delle specie complesse.

a) esa–cloro–platinato(IV) di potassio
b) solfato di esa–acquo–ferro(II)
c) esa–ciano–ferrato(II) di potassio
d) esa–ciano–ferrato(III) di potassio
e) cloruro di tris–(etilendiammino)–cobalto(III)
f) solfato di tetra–ammino–rame(II)
g) esa–carbonil–vanadato(–I) di sodio
h) esa–cloro–platinato(IV) di tetra–ammino–platino(II).

19.12.2 Preparazione dei complessi

Per formare un complesso è sufficiente in molti casi mescolare le s
dei cationi metallici e dei leganti. In soluzione acquosa i cationi
sono coordinati con molecole d'acqua, quindi la reazi
complessazione consiste nella sostituzione ("spostamento") dei le
molecole d'acqua).
Di solito la reazione è accompagnata da un significativo cambiar
colore:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6\,NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6\,H_2O$$
verde chiaro → blu chiaro

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4\,Cl^- \longrightarrow [Co(Cl)_4]^{2-} + 6\,H_2O$$
rosa palido → blu intenso

I complessi hanno una diversa stabilità legata alla forza dei lega
cationi metallici e gli atomi donatori (Paragrafo 16.8.4). Da ques
dipende il valore ΔH di reazione. Per determinare la stabilità bisog
conto, però, di altri fattori. Nel caso dei chelati bisogna considera
la variazione di entropia (ΔS).
Ad esempio, per la reazione:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 3\ en \longrightarrow [Ni(en)_3]^{2+} + 6\ NH_3$$

il ΔH risulterà molto piccolo poiché in entrambi i complessi esis
legami Ni–N. Tuttavia il numero delle specie a secondo membro è
7, mentre al primo membro è soltanto 4. Ricordando che l'entrop
sistema è tanto maggiore quanto più alto è il disordine che si s
nello stesso e che questo disordine è proporzionale al numero di p
che costituiscono il sistema, si può prevedere qualitativamente
reazione sia spostata verso i prodotti, come sperimentalmente osse

19.12.3 L'isomeria nei composti di coordinazione

Nella Chimica dei composti di coordinazione è possibile ave
isomeri come si vedrà anche in Chimica Organica (Capitolo 20),
nello studio della Chimica organica è possibile incontrare un nu
isomeri di gran lunga maggiore.
Gli isomeri sono composti che, nonostante siano formati dallo ste
e dallo stesso numero di atomi, a causa di una diversa disposi
questi ultimi, hanno proprietà chimico–fisiche diverse.
Esistono due tipi di isomeria: **isomeria strutturale** e **stereois**
Del primo tipo fanno parte **l'isomeria di ionizzazione, l'ison**
idratazione, l'isomeria di coordinazione, l'isomeria di le

l'isomeria di polimerizzazione, mentre del secondo tipo **l'is geometrica** (o **di posizione**) e l'**isomeria ottica**.
Gli isomeri strutturali differiscono per le sfere di coordinazione uno stesso legante utilizza diversi atomi donatori; ciò com definitiva una diversa sequenza dei legami tra i vari atomi. Al c negli stereoisomeri si ha una stessa sequenza dei legami, ma i lega sistemati attorno al catione metallico con un diverso ordine spazial

Isomeria di ionizzazione

Si presenta nel caso di formazione di specie diverse quando un co si dissocia nei suoi ioni sciogliendosi, per esempio, in acqua. Ad sono isomeri di ionizzazione:

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ bromuro di penta–ammin–solfato–cobalto(

e

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ solfato di penta–ammin–bromo–cobalto(I

poiché la loro dissociazione in acqua dà luogo a specie ioniche dive

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \longrightarrow [Co(NH_3)_5SO_4]^+ + Br^-$$
$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$$

Isomeria di idratazione

È un caso particolare dell'isomeria di ionizzazione; per ionizza liberano un numero diverso di molecole d'acqua a secondo dell considerato:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3\ Cl^-$$

$$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2\ Cl^- + H_2O$$

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 2\ H_2O$$

Questi isomeri, inoltre, a causa della diversa natura dei leg costituiscono la sfera di coordinazione del cromo, presentan diversi: violetto, blu verdognolo e verde, rispettivamente.

Isomeria di coordinazione

Si presenta quando sia il catione sia l'anione sono specie compless diversi isomeri corrispondono a composti nei quali c'è uno scam leganti:

$[Pt(NH_3)_4]\ [PtCl_4]$	tetra–cloro–platinato(II) di tetra–ammin–platino(II)
$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$	ammino–tri–cloro–platinato(II) tri–ammin–cloro–platino(II)
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	diammino–dicloro–platino(II)

Isomeria di legame

Si presenta nel caso in cui il legante possiede due atomi donator come nel caso degli anioni nitrito, NO_2^-, cianuro, CN^-, o tio SCN^-. Ad esempio sono riportati due composti in cui NO_2^- agis legante attraverso l'azoto o l'ossigeno. Nelle due formule è evide grassetto l'atomo che funge da donatore:

$P_4O_6 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ H_3PO_3$	acido fosforoso (fosfato(III) di triidrog
$P_4O_{10} + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HPO_3$	acido metafosforico (fosfato(V) di idro

Questo tipo di isomeri presentano generalmente colori Nell'esempio visto l'isomero "nitro" è giallo, quello "nitrito" rosso.

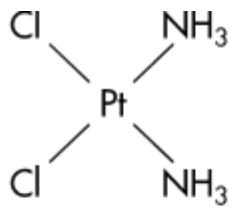
Isomeria di polimerizzazione

Si presenta nel caso di complessi nei quali la composizione ch multipla rispetto a ciascuno dei costituenti; ad esempio, per un rap 2 : 2 tra Pt^{2+} : NH_3 : Cl^-, si possono avere i seguenti iso polimerizzazione:

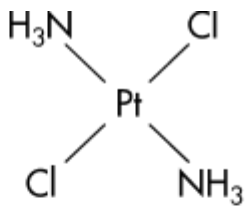
×1 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	di–ammin–di–cloro–platino(II)
×2 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	tetra–cloro–platinato(II) di tetra–ammin–platino(II)
×3 $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$	tetra–cloro–platinato(II) di bis–tri–ammin–cloro–platino(II

Isomeria geometrica

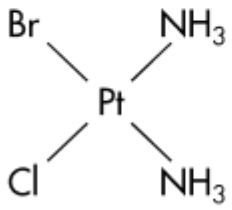
Si presenta nel caso di composti di coordinazione con struttura quadrata o ottaedrica. Nel caso della struttura planare qua necessario che due leganti siano uguali. L'isomero si definisce cor se è possibile tracciare una linea retta che comprende entramb leganti ed il metallo centrale, *cis* in caso contrario. Sotto sono alcuni esempi di isomeri *cis* e *trans* nel caso di strutture planari qu



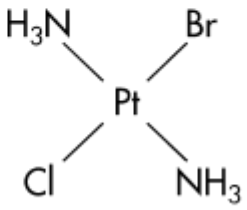
cis di–ammin–dicloro–platino(II)



trans–di–ammin–dicloro–platino



cis–di–ammin–bromo–cloro–platino(II)

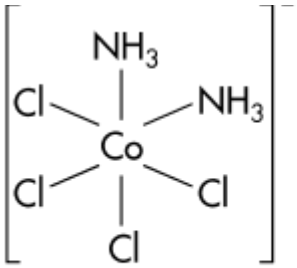


trans–di–ammin–bromo–cloro–plati

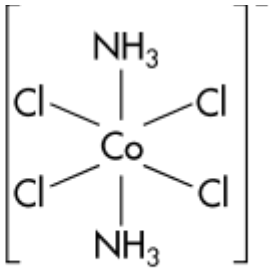
Nel caso dei composti ottaedrici, il numero di isomeri geometrici da quanti sono i leganti uguali.

a) Per una composizione MX_4Y_2 (dove X, Y, ecc. rappresentano i diversi leganti mon
M il metallo centrale), si possono formare isomeri *cis* e *trans* con lo stesso criterio desc
isomeri planari quadrati; nell'isomero *trans* i quattro leganti uguali si trovano ai v
quadrato al cui centro si trova il catione metallico:

[4] In ques
formule
altre si è
invertito
dei simb
alcuni el
(H_3N inv
NH_3) per
mettere
evidenza
l'atomo
donatore

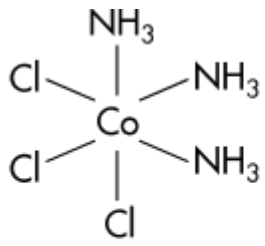


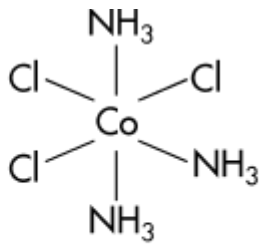
cis–diammin–tetra–cloro–cobaltato(III)



trans–di–ammin–tetra–cloro–cobaltat

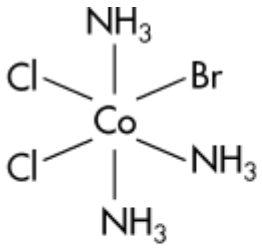
b) Per una composizione con tre leganti uguali (MX_3Y_3 o MX_3Y_2Z o MX_3YZT),
denomina *fac* (da fac–cia) se i tre leganti uguali individuano la faccia di un ottaedr
essi individuano un piano che passa per il centro dell'ottaedro l'isomero si denomin
mer–idiano, poiché il piano definito è simile ai meridiani terrestri):

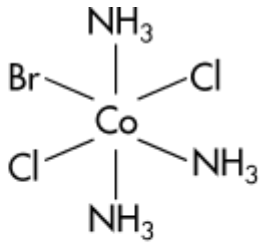




fac–tri–ammin–tri–cloro–cobalto(III) *mer*–tri–ammin–tri–cloro–cobalto(II

Non è necessario indicare le posizioni dei leganti cloruro poiché e necessariamente *fac* nel primo caso e *mer* nel secondo.
Inoltre, per un isomero *mer* di composizione MX_3Y_2Z è l'isomeria *cis/trans* rispetto al legante che si presenta due v complesso; questa possibilità non esiste per l'isomero *fac*, perché tre leganti devono necessariamente essere tutti *cis*:

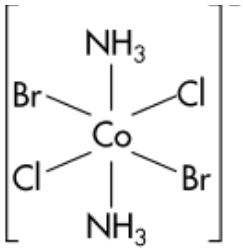




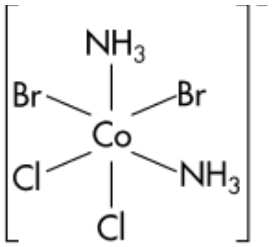
mer–tri–ammin–bromo–
cis–di–cloro–cobalto(III)

mer–tri–ammin–bromo–
trans–di–cloro–cobalto(III)

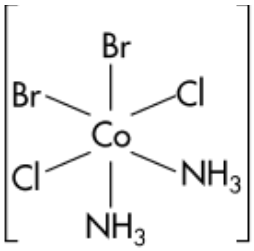
c) Per una composizione $MX_2Y_2Z_2$ sono possibili le configurazioni *trans–trans–tra* *cis* e *cis–cis–trans*, mentre è impossibile la configurazione *cis–trans–trans*:



trans–di–ammin–*trans*–dibromo–*trans*–dicloro–cobaltato(III)



cis–di–ammin–*cis*–dibromo–*cis*–dicloro–cobaltato(III)

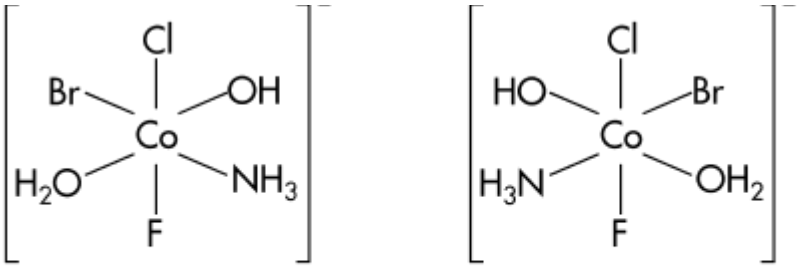


cis–di–ammin–*cis*–*trans*–dicloro–cob

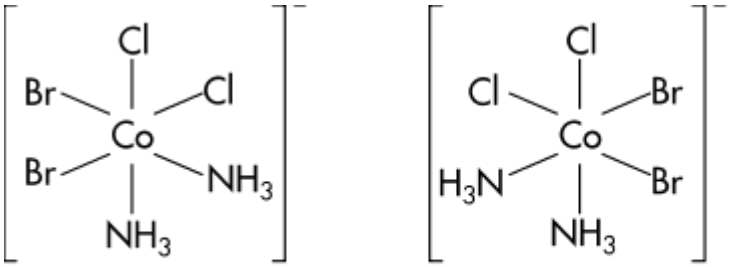
Isomeria ottica

La caratteristica principale degli isomeri ottici, detti **stereoisom** loro non sovrapponibilità. Due stereoisomeri che sono immagini s non sovrapponibili uno dell'altro si chiamano **enantiomeri**, contrario sono detti **diastereoisomeri**. Mentre nel caso dei c organici (Inserto 20.2), perché esista isomeria ottica è neces presenza nella molecola di almeno un atomo di carbonio legato a sostituenti diversi (**carbonio asimmetrico**), ciò non è indispens caso dei composti di coordinazione.

Si riporta sotto, come esempio di isomeri ottici di com coordinazione, una coppia di composti con sei sostituenti di un'altra per la quale i sostituenti non sono tutti diversi uno dall'a primo caso la formula del composto è generalizzabile come MXYZ questo caso è possibile l'esistenza di 15 diastereoisomeri, ognuno ha un corrispondente enantiomero; si avranno quindi in totale 30 ottici.



Due isomeri ottici dell'acquo–ammino–bromo–cloro–fluoro–idrosso–cobalta



Due isomeri ottici del diammino–dibromo–dicloro–cobaltato(III)

Si può notare da questi esempi che è possibile l'esistenza di diver isomeri per composti con la stessa composizione chimica.

ESEMPIO 19.3

Scrivere le formule ed i nomi degli isomeri di legame dello ione co $[Cr(H_2O)_4Br(SCN)]^+$.

L'unico legante che in questo composto può dare luogo ad isomeria di legame è il tio SCN^-, che può legarsi al catione metallico attraverso l'atomo di N oppure attraverso S. Quindi le formule sono le seguenti:

$[Cr(H_2O)_4Br(SCN)]^+$ tetra–acquo–bromo–tiociano–cromo(

$[Cr(H_2O)_4Br(NCS)]^+$ tetra–acquo–bromo–isotiociano–cror

19.12.4 Il legame nei composti di coordinazione

Le teorie di legame che abbiamo studiato nei capitoli precedenti (
del legame di valenza nelle sue due approssimazioni riguardanti il
ionico e quello covalente, e la teoria degli orbitali molecola
applicabili ai composti di coordinazione. Esaminiamo l'applicaz
modello del legame di valenza e del modello ionico nel caso dei c
di coordinazione con numero di coordinazione 6 e geometria otta
di quelli con numero di coordinazione 4 e geometria tetraedrica o
quadrata.

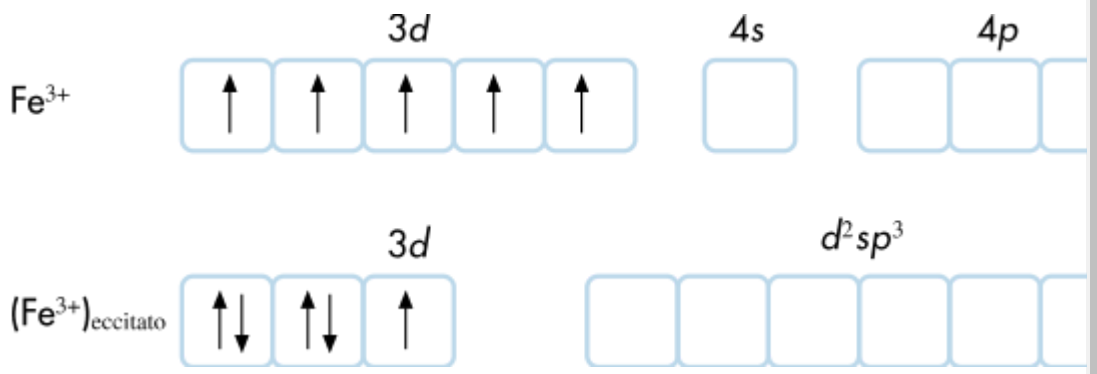
Modello del legame di valenza

Dopo la formazione di un legame dativo (Paragrafo 4.12) le spec
condividono delle coppie di elettroni, ma queste sono state fornite
da una di esse all'altra che aveva a disposizione orbitali vuoti.
parole, la formazione del legame dativo è una semplice reazion
base di Lewis come è stato detto in precedenza.

Se il composto ha struttura ottaedrica sono necessari sei orbitali v
ospitare le sei coppie di elettroni donati dai sei leganti monodentat
orbitali sono diretti verso i vertici dell'ottaedro il cui centro è occu
catione metallico. Supponendo che il catione metallico sia lo
nell'origine di un sistema di assi cartesiani e che i leganti si tro
semiassi $+x$, $+y$, $+z$, $-x$, $-y$ e $-z$, il metallo non avrebbe a disposizi
orbitali per ospitare le sei coppie di elettroni donati dai leganti, n
tre orbitali p_x, p_y e p_z. Tuttavia, se si considera l'esistenza di orbit
(Paragafo 5.2) si può spiegare soddisfacentemente la formazion
legami.

Nel caso, ad esempio, del complesso $[FeF_6]^{3-}$, costituito dal
centrale Fe^{3+} (configurazione esterna $3d^5$) e da sei leganti flu

catione Fe^{3+} disporrebbe soltanto dell'orbitale 4*s* e dei tre orl vuoti, cioè in totale di quattro orbitali. Se però si cons ridistribuzione dei cinque elettroni 3*d* in tre di questi orbitali, gli vuoti a disposizione diventano sei, cioè l'orbitale 4*s*, i tre orbitali orbitali 3*d*. Per potere ospitare le sei coppie di elettroni, gli orl vuoti, ovviamente, sono quelli in direzione degli assi coordinati trovano i leganti, cioè gli orbitali d_{x2-y2} e d_{z2} e l'ibridizzazione pr questo caso è del tipo d^2sp^3.

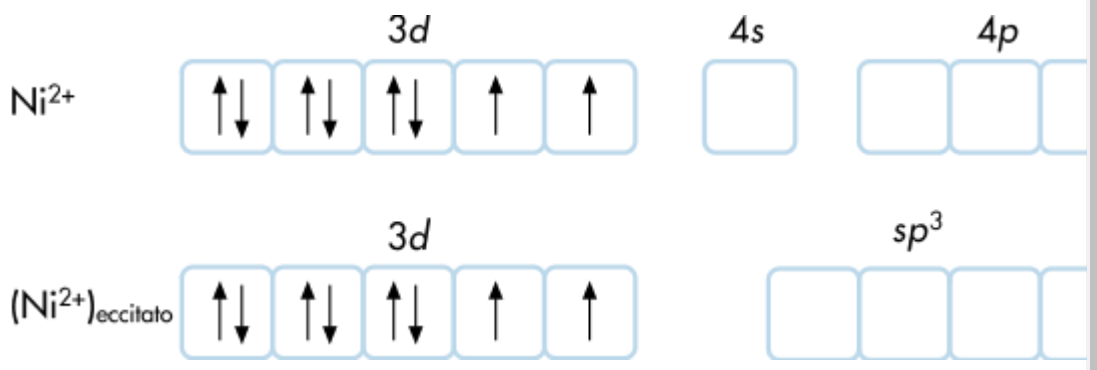


Bisogna notare che si possono avere anche sei orbitali ibridi diret vertici dell'ottaedro a partire dagli orbitali 4*s*, 4*p* e 4*d* (in questo orbitali ibridi si denominerebbero sp^3d^2). Nel caso di [Fe(H_2O avrà un'ibridizzazione di tipo d^2sp^3. Nel complesso è presente elettrone spaiato invece di cinque come nello ione Fe^{3+}. Di conoscenza delle proprietà magnetiche (Paragrafo 5.4) della complessa aiuta a comprendere qual è il suo tipo di ibridiz Generalmente per i metalli transizionali, le energie degli orbitali del penultimo strato sono più vicine a quelle degli orbitali *ns* e *np* alle energie degli orbitali *nd*. Per questo motivo è più facile che l'ibridizzazione d^2sp^3 e non quella sp^3d^2.

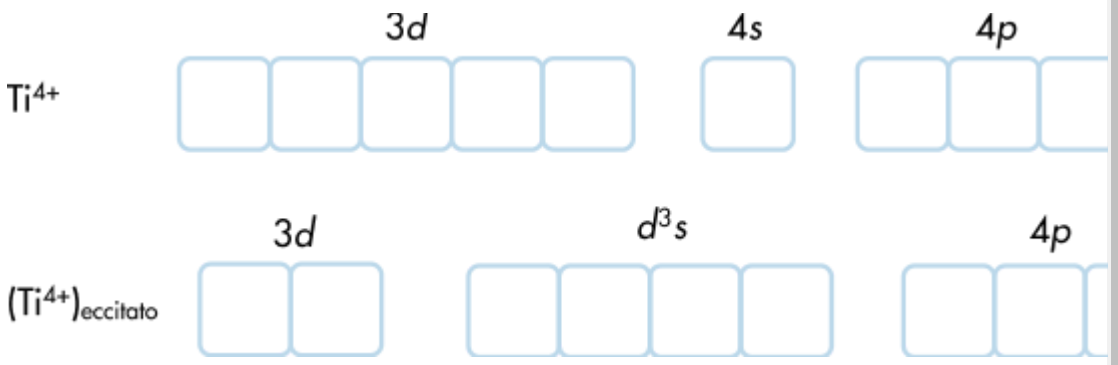
Nel caso della geometria tetraedrica con numero di coordinazio base alla teoria del legame di valenza, la formazione dei legami pu

spiegata supponendo un'ibridizzazione sp^3o d^3s, a second configurazione elettronica del catione metallico. L'ibridizzazion necessaria poichè non esistono orbitali np o nd con i lobi di r densità elettronica diretti verso i vertici di un tetraedro. N dell'ibrizzazione d^3 s, gli orbitali $(n - 1)$d partecipanti all'ibridi sono gli orbitali d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}.

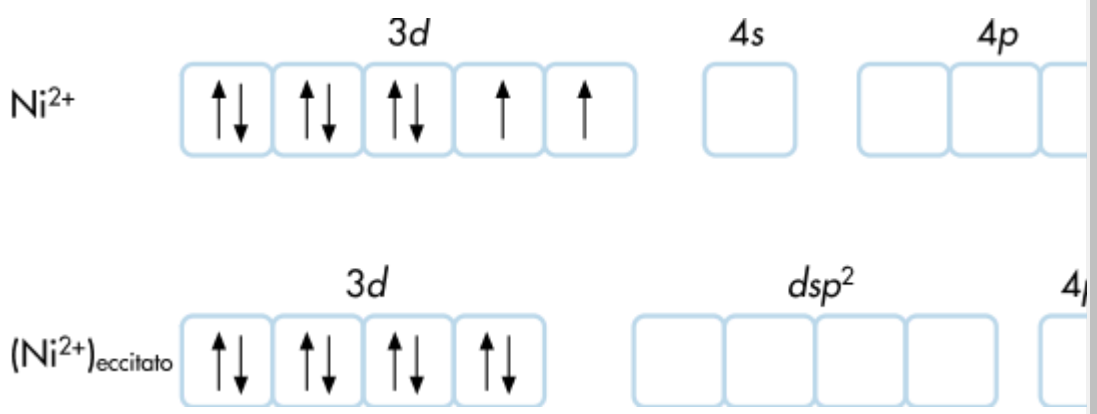
Come esempio di ibridizzazione sp^3 citiamo il complesso $[NiCl_4]^2$ tetraedrico e paramagnetico; si può applicare allo ione Ni^{2+} il s schema di ibridizzazione:



La struttura e la formazione dei legami per il composto $TiCl_4$, i possono spiegare facilmente considerando la formazione di orbital $3s$:



Infine, nel caso dei complessi con struttura planare quadrata, il m
ibridizzazione più adeguato è il dsp^2, che coinvolge gli orbitali ator
1)$d_{x2-\ y2}$, ns, np_x e np_y; si può supporre che il catione metallic
l'origine delle coordinate ed i leganti si trovino lungo i semiassi $+x$
$-y$, cioè nelle direzioni verso le quali sono diretti i lobi di massima
elettronica degli orbitali atomici $(n-1)d_{x2\ -\ y2}$, np_x e np_y. Un es
questo tipo di ibridizzazione è costituito dal complesso diam
$[Ni(CN)_4]^{2-}$:



Modello del legame ionico

Durante gli anni 20 del XX secolo Bethe e van Vleck formul
cosiddetta **teoria del campo cristallino**. Essa permette di sp
anomalie osservate nelle proprietà dei composti cristallini degli
metalli di transizione, supponendo che questi ioni occupano
ottaedrici o tetraedrici generati nel cristallo a causa della preser
anioni (ioni fluoruro, ossido, ecc.). Bisogna notare, però, che
supposizione è solo una grossa semplificazione della situazione
solo alcune proprietà, come ad esempio le energie di legar
idratazione, i raggi degli ioni metallici, il comportamento magnet
colore (quest'ultima proprietà non può essere spiegata in base al
del legame di valenza), possono essere spiegate in maniera soddisf

La teoria del campo cristallino assume che l'interazione tra ioni m
leganti sia esclusivamente di natura elettrostatica e considera
anionici come cariche puntiformi[5]. Nel caso, ad esempio, di un c
ottaedrico, questi ultimi si avvicinano dai semiassi $+x$, $+y$, $+z$, $-x$, -
catione metallico supposto nell'origine delle coordinate. Si ricord
assenza di tali leganti i cinque orbitali $(n-1)d$ possiedono l
energia, cioè sono degeneri. Quando i leganti si avvicinano al
metallico, si manifestano delle forze repulsive tra la carica elettr
elettroni che occupano questi orbitali $(n-1)d$ e la carica elet
leganti stessi, che porta ad una destabilizzazione dei cinque orbi
$1)d$. Tuttavia, a mano a mano che i sei leganti si avvicinano al
centrale, l'entità dell'interazione repulsiva va cambiando p
simmetria degli orbitali non è sferica: gli orbitali che dirigono
massima densità elettronica secondo i semiassi, subiranno u
destabilizzazione a spese di una stabilizzazione che subiranno i
orbitali $(n-1)d$ del catione metallico. Pertanto si avrà una perdita
della degenerazione con formazione dei due seguenti gruppi di orb
$1)d$ con energie diverse:

- gli orbitali d_{x2-y2} e d_{z2} che si destabilizzano poiché diretti secondo i semiassi lun
leganti si avvicinano al catione metallico centrale;

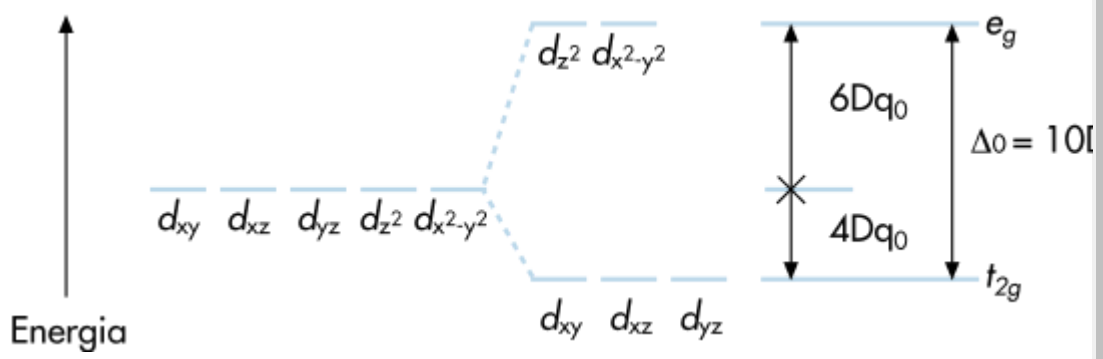
- gli orbitali d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} che, al contrario, acquistano stabilità.

La stabilizzazione complessiva degli orbitali d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} che, pe
che vanno oltre l'approfondimento richiesto da questo libro, chia
orbitali t_{2g}, eguaglia in valore assoluto la destabilizzazione globa
dagli orbitali d_{x2-y2} e d_{z2} che chiameremo **orbitali** $e_{\mathbf{g}}$. Quin
differenza di energia tra i due gruppi di orbitali è Δ_0 (**ene
separazione del campo cristallino ottaedrico** o più sempli
delta ottaedrico), ogni orbitale t_{2g} si stabilizza di $2/5\ \Delta_0$ e ogni

e_g si destabilizza di 3/5 Δ_O. Le proprietà di questi com
coordinazione sono state studiate utilizzando tecniche spettrosco
il termine Δ_O è stato posto uguale ad un nuovo parametro 10 Dq_O.

Stabilizzazione di ogni orbitale t_{2g}	$2/5\ \Delta_o = 4Dq_o$
Destabilizzazione di ogni orbitale e_g	$3/5\ \Delta_o = 6Dq_o$
Energia di separazione del campo cristallino	$\Delta_o = 10Dq_o$

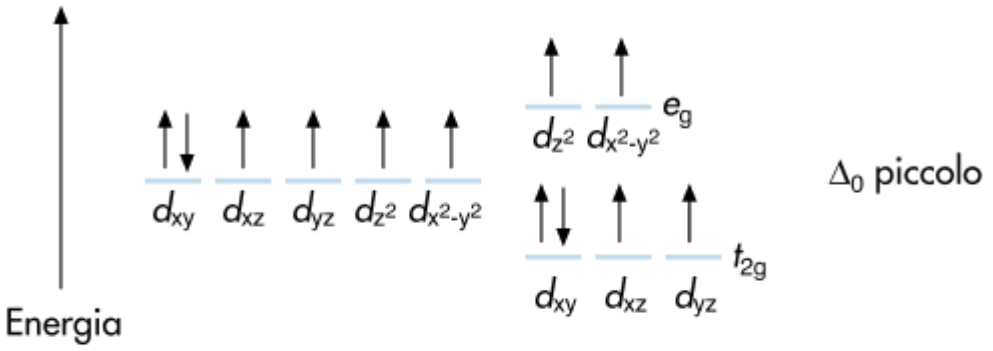
[5] I legant
possono
anche m
neutre d
moment
elettrico
dipolare.
questo c
catione
metallicc
centrale
interagirà
parte ne
della mo



Questo modello permette di interpretare, come già è stato
proprietà magnetiche dei complessi. Per esempio, il catione Co

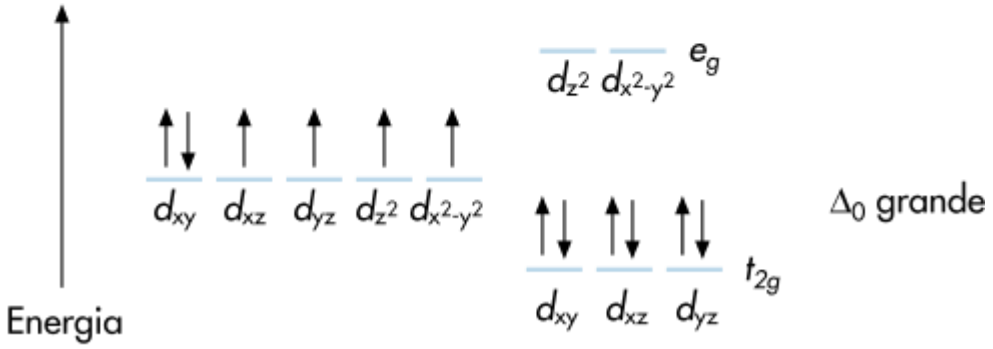
forma con l'anione fluoruro un complesso paramagnetico, m
corrispondente complesso con l'ammoniaca è diamagnetico, mal
entrambi i casi si tratti di complessi dello stesso catione metallico
con geometria ottaedrica. Il complesso $[CoF_6]^{3-}$ prese
paramagnetismo, tipico anche dello ione libero, che è dovuto alla p
di quattro elettroni spaiati. Si deve quindi ipotizzare la presenza di
elettroni (di cui due spaiati) negli orbitali t_{2g} e due elettroni spai
orbitali e_g. Per spiegare, invece, il diamagnetismo del co
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, bisogna considerare che i sei elettroni si trovino
negli orbitali t_{2g} a più bassa energia.

Configurazione elettronica del Co^{3+}
nel caso del complesso $[CoF_6]^{3-}$



campo debole – alto spin

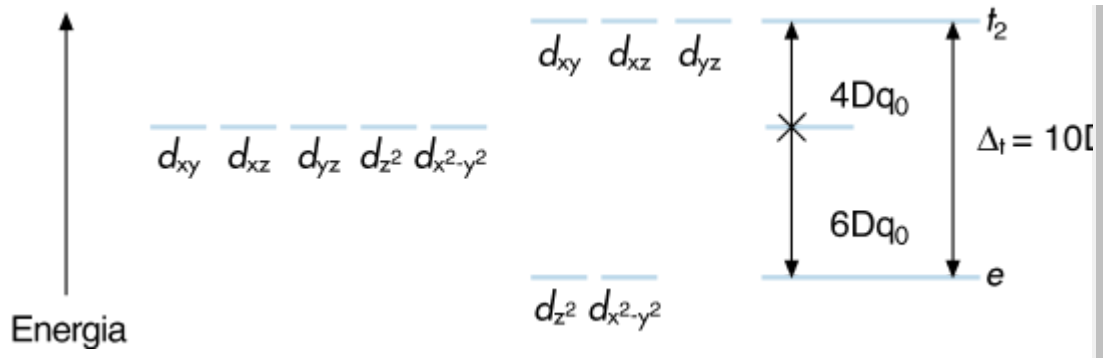
Configurazione elettronica del Co^{3+}
nel caso del complesso $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



campo forte – basso spin

Le due situazioni differiscono a causa del diverso valore
conseguenza del diverso legante. Nel caso del complesso [CoF
differenza di energia tra gli orbitali t_{2g} ed e_g è così piccola che la p
stabilità che si ha per localizzare due elettroni negli orbita
compensata dal fatto che tutti gli elettroni rimangono spaiati, cic
numero rimane uguale a quattro come nello ione libero. Al contr
caso del complesso $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, la differenza di energia tra gli

t_{2g} ed e_g è così grande che risulta più favorevole accoppiare elettroni negli orbitali t_{2g} piuttosto che distribuirli negli orbitali t
Nel primo caso il campo elettrico generato dai leganti è deb piccolo), e questo permette di mantenere un elevato numero di spaiati (situazione di **campo debole** o **ad alto spin**), mentre nel caso il Δ_0 ha un valore molto elevato (**campo forte**) e quindi gli si localizzano negli orbitali t_{2g}, accoppiandosi e dando luogo situazione con un basso numero di elettroni spaiati (**basso s** verificarsi di una situazione o di un'altra per le configurazioni d^4 d^7 (per le altre configurazioni non è possibile questa doppia po dipende, quindi, dai valori relativi dell'energia di separazione, accoppiamento, **P**. Quest'ultima rappresenta il guadagno di ene sistema quando due elettroni, originariamente spaiati in orbitali d accoppiano nello stesso orbitale.
Nel caso della geometria **tetraedrica**, nessuno degli orbitali (n orientato lungo le direzioni di avvicinamento dei leganti all'atomo Si può immaginare il tetraedro considerando il catione metallico di un cubo ed i leganti in corrispondenza di quattro vertici altern stesso. Tenendo conto della distribuzione di densità elettroni orbitali $(n - 1)d$ (vedi Capitolo 2, Figura 2.31), risulta evidente questo caso quelli più vicini ai leganti sono il d_{xy}, il d_{xz} ed il d_{yz} quindi, si destabilizzeranno mentre gli altri orbitali d si stabilizzer schema energetico sarà il seguente:



Δ_t corrisponde alla energia di separazione (o sdoppiamento) de
cristallino tetraedrico. In questo caso i due orbitali più s
denominano orbitali *e*, mentre quelli più instabili t_2.
In un campo ottaedrico due orbitali sono diretti verso i sei leganti
ciò non avviene nel caso del campo tetraedrico per il quale i lega
meno numerosi. Quindi si può dire in termini generali che Δ_t sarà
di Δ_0 e si può dimostrare che per un catione metallico che forma co
ottaedrici e tetraedrici con lo stesso legante si ha che:

$$\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_0$$

La scala delle energie degli orbitali in un campo di **simmetria** p
quadrata può essere ricavata facilmente dal diagramma di sep
degli orbitali nel caso del campo ottaedrico: infatti si può form
supporre che quattro leganti disposti ai vertici di un quadrato (sup
che i suddetti vertici siano localizzati nei semiassi $+x$, $+y$, $-x$, $-y$)
da un ottaedro dopo eliminazione dei due leganti che si tro
corrispondenza dei semiassi $+z$ e $-z$. Quindi gli orbitali con comp
si stabilizzeranno (in assenza dei leganti la cui densità elett
responsabile della repulsione), mentre quelli senza componen
destabilizzeranno. Inoltre, la stabilizzazione sarà più significa
l'orbitale d_{Z2}, poiché esso è diretto nella direzione di quei legan

sono allontanati dalla posizione occupata nell'ottaedro, rispe
orbitali d_{xz} e d_{yz} che non erano diretti lungo la direzione di alcun
In questo caso, a causa della natura del catione metallico centr
voluminoso se appartiene alla seconda o alla terza serie di tra
meno voluminoso se appartiene alla prima serie di transizione),
avere un ordine relativo di energia diverso:

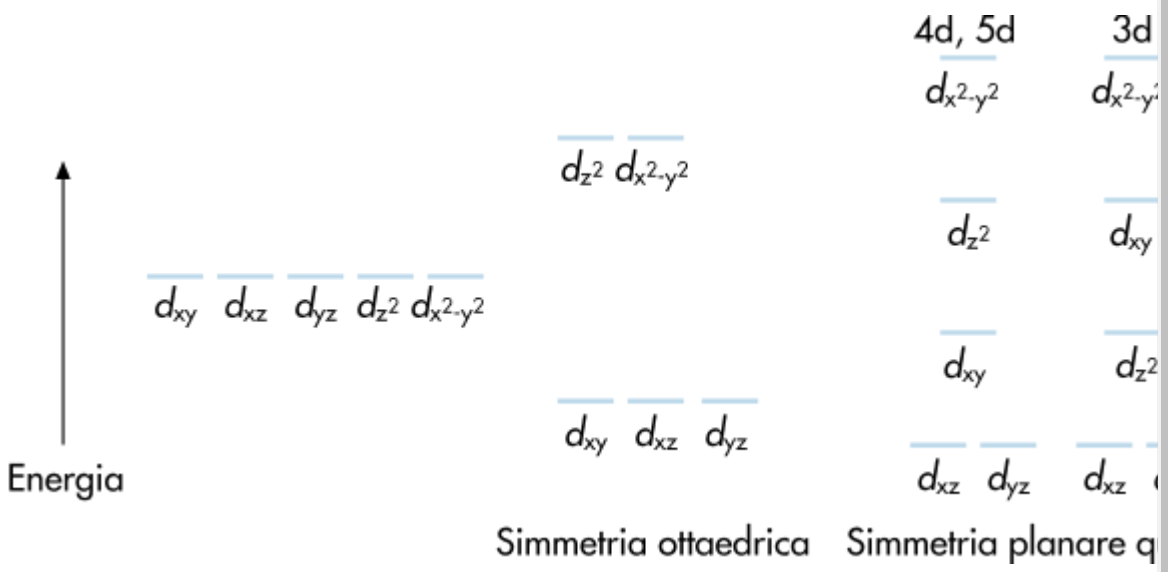


TABELLA 19.13 Energia di stabilizzazione del campo cristallino (ESCC) per un campo di simmetria ott

Configurazione elettronica dello ione libero	Configurazione dello ione nel complesso		ESCC
	Alto spin	Basso spin	
d^0	$t_{2g}^0\, e_g^0$		0
d^1	$t_{2g}^1\, e_g^0$		$4\,Dq_0$
d^2	$t_{2g}^2\, e_g^0$		$8\,Dq_0$
d^3	$t_{2g}^3\, e_g^0$		$12\,Dq_0$
d^4	$t_{2g}^3\, e_g^1$		$6\,Dq_0$
d^4		$t_{2g}^4\, e_g^0$	$16\,Dq_0 - P$
d^5	$t_{2g}^3\, e_g^2$		0
d^5		$t_{2g}^5\, e_g^0$	$20\,Dq_0 - 2P$
d^6	$t_{2g}^4\, e_g^2$		$4\,Dq_0$
d^6		$t_{2g}^6\, e_g^0$	$24\,Dq_0 - 2P$
d^7	$t_{2g}^5\, e_g^2$		$8\,Dq_0$
d^7		$t_{2g}^6\, e_g^1$	$18\,Dq_0 - P$
d^8	$t_{2g}^6\, e_g^2$		$12\,Dq_0$
d^9	$t_{2g}^6\, e_g^3$		$6\,Dq_0$
d^{10}	$t_{2g}^6\, e_g^4$		0

19.12.5 Energia di stabilizzazione del campo cristallino

La separazione degli orbitali $(n - 1)d$ è responsabile di una stabilizzazione dei complessi. Consideriamo, per esempio, il cas complesso ottaedrico. Se il catione ha configurazione d^1, l'unico e si localizzerà negli orbitali t_{2g} quando si forma il complesso, per c energia diminuirà di un valore $1 \times 4Dq_0 = 4Dq_0$; nel ca configurazione d^2 l'energia di stabilizzazione è $2 \times 4Dq_0 = 8Dq_0$, configurazioni per le quali si possano verificare situazioni di alto o spin, l'energia di stabilizzazione risulterà diversa. Inoltre, bisogne conto della variazione del numero di elettroni accoppiati passan ione libero (con i 5 orbitali $(n - 1)d$ degeneri) allo ione con si

ottaedrica. In Tabella 19.13 sono riportati i valori di en
stabilizzazione del campo cristallino per configurazioni che vanno
^{10}, in un intorno di simmetria ottaedrica.

INSERTO 19.2

Il colore nei composti di coordinazione

Una caratteristica importante dei composti di coordinazione è **la loro colorazio**
soluzione acquosa di nichel, ad esempio, nella quale è presente il catione co
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, è di colore verde chiaro, ma l'aggiunta di ammoniaca fa colorare la s
in blu, a causa della formazione del complesso $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$; se invece si a
etilendiammina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$, il cui nome è di solito abbreviato come en), s
una soluzione di colore viola per formazione della specie $[Ni(en)_3]^{2+}$. Le soluzioni a
celeste di $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ assumono un colore azzurro scuro quando si aggiunge un e
ammoniaca a causa della formazione della specie $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.
Il colore di una sostanza è la conseguenza di un assorbimento selettivo delle radiaz
compongono la luce bianca. L'energia assorbita corrispondente a queste radi
utilizzata dalla sostanza per passare da uno stato energetico ad un altro. La differe
questi stati consiste in una sistemazione diversa degli elettroni negli orbitali. Per il cas
semplice del complesso ottaedrico $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, ad esem*pio, le cui soluzioni sono*
viola, l'assorbimento di radiazione provoca la transizione da uno stato $t^1{}_{2g}\, e_g{}^0$ ad u
$t^0{}_{2g}\, e_g{}^1$. Naturalmente, tanto più alto è il valore di Δ_0 tanto maggiore sarà la diffe
energia tra i due stati, e di conseguenza si avrà un assorbimento delle radiaz
energetiche, cioè di quelle di minore lunghezza d'onda. Nel caso in cui la risistemazio
elettroni provoca un cambiamento del numero totale degli elettroni spaiati il colore
poco intenso.
Dopo avere misurato sperimentalmente il valore di Δ_0 per un elevato numero di com
è arrivati alla conclusione che questo parametro dipende sia dalla natura del legante
natura del catione metallico (il suo stato formale di ossidazione, la sua posizione nell
periodica, ecc.). Il valore di Δ_0 cresce aumentando la carica formale del catione me
spostandosi verso il basso lungo un gruppo della tavola periodica. Per quanto rig
natura dei leganti, essi sono stati classificati nella cosiddetta **serie spettrochimica** *s*

valori crescenti di Δ_o corrispondenti ai complessi formati con un determinato metallico. La quantificazione si stabilisce secondo **i parametri di Jørgensen**, *che un parametro* **f** *per il legante (con un valore arbitrario di 1,00 per il legando acquo parametro* **g** *per il catione metallico, in modo tale che:*

$$\Delta_o = f \times g.$$

In questo modo quei leganti per i quali f < 1 (per esempio i leganti alogenuro) si cons leganti di **campo debole**, *mentre quei leganti per i quali f > 1 si classificano come le* **campo forte** *(per esempio, NH_3, en, CO, CN^-, ecc.).*

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

Gruppi I A, II A e III B

19.1 Come si prepara $Mg(OH)_2$? Si ricordi che $Mg(OH)_2$ è un idrossido poco solubile in acqua.

19.2 $BaCO_3$ è un sale poco solubile. Indicare un metodo di preparazione.

19.3 Come regisce SrH_2 con acqua?

19.4 È più forte, come base, BeO o MgO?

19.5 In cosa consiste la carbonatazione di KOH? Scrivere la reazione.

19.6 Scrivere le reazioni elettrodiche di KCl fuso.

19.7 $Al(OH)_3$ è un precipitato gelatinoso. Spiegare perché esso è solubile in soluzione di HCl.

19.8 È più debole come base $In(OH)_3$ o $Al(OH)_3$? Motivare la risposta.

19.9 Perché gli ioni del gruppo II A hanno carica 2+ e non 3+?

Gruppi IV B e V B

19.10 PbI_2 è un sale giallo oro poco solubile in acqua. Indicare una reazione di preparazione di questo sale.

19.11 Spiegare perché quando una soluzione concentrata di $SnCl_2$ viene diluita si ha prima un iniziale intorbidamento e poi un precipitato.

19.12 Una reazione un tempo usata per riconoscere i sali di Sn^{2+} è la reazione che produce un "sol" chiamato porpora di Cassio aggiungendo poche gocce di $AuCl_3$ a una soluzione di Sn^{2+}, secondo la reazione seguente:

$$Sn^{2+} + Au^{3+} + H_2O \rightarrow Au + \underset{\text{colloide}}{SnO_2} + H^+$$

Bilanciare la reazione.

(N.B. il "sol" è un colloide formato da una fase dispersa solida mentre quella disperdente è liquida. In questo caso il "sol" è dovuto all'assorbimento di oro finemente suddiviso da parte di SnO_2 colloidale che così acquista un caratteristico colore porpora).

19.13 Confrontare la forza basica fra NF_3 ed NH_3.

19.14 Perché lo ione nitrato non reagisce con l'acqua?

19.15 Perché lo ione nitrito reagisce con l'acqua?

19.16 Perché l'acido nitrico è più forte dell'acido nitroso?

Gruppi VI B e VII B e gruppo 0

19.17 Spiegare perché lo ione solfuro, S^{2-}, è una base più forte di Br^-.

19.18 Perché le soluzioni di permanganato di potassio vengono decolorate dal biossido di zolfo, SO_2?

19.19 Scrivere la formula dell'idrogeno solfito di calcio.

19.20 F_2 può ossidare I^-?

19.21 Perché la molecola di N_2 è più stabile di F_2?

19.22 Perché HI è un acido più forte di HF?

19.23 Il fluoro può ossidare il Mg?

19.24 Perché lo iodio, I_2, a temperatura ambiente è un solido mentre F_2 è un gas?

19.25 Perché il Ne non reagisce con H_2?

19.26 Perché i gas nobili non sono biatomici?

19.27 Perché lo Xe forma alcuni composti con F_2 a differenza di He?

Elementi di transizione e composti di coordinazione

19.28 Perché una soluzione di $Fe_2(SO_4)_3$ fa virare al rosso una cartina al tornasole?

19.29 Si può conservare una soluzione di $AgNO_3$ in un contenitore di rame?

19.30 Una soluzione di HCl 1 M può ossidare il rame?

19.31 Perché una soluzione azzurra di $CuSO_4$ si decolora in presenza di un pezzo di Zn?

19.32 Perché l'idrossido di zinco, $Zn(OH)_2$, è solubile nelle soluzioni di basi forti?

19.33 Un oggetto di nichel può essere ricoperto di stagno?

19.34 Scrivere le formule di struttura degli ioni manganato e permanganato.

19.35 Scrivere la reazione tra MnO_2 e HCl, considerando MnO_2 un discreto ossidante.

19.36 Scrivere una reazione di riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+}.

19.37 Spiegare perché $Cr(OH)_3$ è solubile in soluzioni di HCl e di KOH.

19.38 Nominare i seguenti ioni complessi:

$[Fe(CN)_6]^{4+}$;

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$;

$[Co(H_2O)(CN)_5]^{2-}$;

$[Co(H_2O)_4Cl_2]^{+}$.

19.39 Identificare e nominare gli isomeri dei seguenti complessi:

$[Co(H_2O)_4Cl_2]^{+}$;

$[Cr(H_2O)_3BrCl_2]$;

$[Fe(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$.

19.40 Scrivere le formule dei seguenti composti: cloruro di penta-amminobromo-cobalto(III); dicloro-argentato(I) di potassio; esa-tiocianoferrato(III) di potassio.

19.41 Calcolare l'energia di stabilizzazione del campo cristallino nei seguenti complessi (in unità di Dq_O):

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$;

$[Fe(CN)_6]^{3-}$.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

20 Elementi di chimica organica

Introduzione

Nei capitoli precedenti abbiamo illustrato i principi che stanno alla base della Chimica Generale. Facendo riferimento a questi, siamo in grado di comprendere molte proprietà generali della materia ed in particolare di interpretare e prevedere le sue trasformazioni rappresentate in forma sintetica dalle reazioni chimiche.
In questo capitolo presenteremo alcuni elementi essenziali di quella branca della Chimica che va sotto il nome di **Chimica Organica** e che studia tutti i composti contenenti atomi di **carbonio** (ad eccezione di pochi ossidi ed acidi) sia del mondo animato che inanimato. L'esistenza della Chimica Organica è giustificata dal fatto che il numero di questi composti è enorme e quindi si è sentita la necessità di classificarli per studiarne e comprenderne meglio le proprietà chimico–fisiche e la reattività. Il loro comportamento, però, può essere giustificato in base ai principi ed alle leggi già studiate.
L'inizio della Chimica Organica moderna si fa risalire storicamente al 1828, quando il chimico tedesco F. Wöhler (1800–1882) riuscì per la prima volta a sintetizzare una sostanza organica (l'**urea**) usando come reagente un

composto inorganico (il **cianato d'ammonio**), dimostrando quindi la possibilità di ottenere sostanze elaborate da organismi viventi senza l'intervento della cosiddetta "vis vitalis". Quest'ultima, secondo le credenze dell'epoca, era una forza magica (ovviamente non definita né definibile su alcuna base scientifica), la cui presenza ed il cui intervento erano considerati indispensabili per l'ottenimento di tutte le sostanze provenienti dal mondo animale.

Per distinguere e classificare il gran numero di composti organici esistenti è necessario osservare alcune regole essenziali, la più importante delle quali è individuare il cosiddetto **gruppo** (o gruppi) **funzionale**(i) del composto in esame. I gruppi funzionali sono raggruppamenti atomici (ad esempio $-CH_2OH$ o $-COH$) che impartiscono alle molecole delle caratteristiche chimiche generalmente indipendenti dalla loro struttura complessiva e possono essere rivelati da reazioni specifiche che lasciano generalmente inalterato il resto della molecola.

Prima, però, di presentare alcune delle più importanti sostanze organiche illustrandone le caratteristiche essenziali, è utile soffermarsi sulla specificità dell'elemento carbonio spiegando brevemente quali sono le ragioni per cui esso può formare un numero enorme di composti.

20.1 Il ruolo del carbonio

Il carbonio ha numero atomico 6 e fa parte del gruppo IV B (o 14) e del secondo periodo. La sua struttura elettronica è $1s^2 2s^2 2p^2$ ed

esso forma quattro legami covalenti in tutti i composti in cui è presente ad eccezione del monossido di carbonio, CO.
Nello schema seguente, oltre al carbonio, sono riportati gli elementi ad esso vicini nel sistema periodico:

	Gruppi		
	III B	IV B	V B
2° periodo	B	**C**	N
3° periodo		Si	

Rispetto al carbonio, il B ha un elettrone in meno e l'N uno in più, mentre il Si ha la stessa configurazione elettronica esterna del C, ma i suoi elettroni esterni hanno numero quantico principale uguale a tre invece che a due.
Il carbonio ha una notevole tendenza a legarsi con altri atomi di carbonio e la notevole stabilità del legame C–C è il motivo principale della formazione di un numero molto elevato di composti.
Gli elementi vicini al C nella tavola periodica non presentano questa caratteristica. Infatti, per quanto riguarda il B sono noti soltanto alcuni composti con l'idrogeno, chiamati borani, poco stabili ed abbastanza reattivi, che hanno strutture geometriche complesse e che sono caratterizzati da legami B–H, B–H–B e B–B.
Per l'azoto è noto un composto in cui esiste il legame N–N, l'idrazina, $H_2N–NH_2$, ma esso è molto reattivo poiché il legame N–N ha energia minore di quella del legame C–C (251 kJ • mol^{-1} per N–N e 347 kJ • mol^{-1} per C–C).
Per il Si sono noti dei composti chiamati silani in cui è presente il legame Si–Si. L'energia di legame Si–Si è 209 kJ • mol^{-1}, ma la

reattività dei composti in cui esso è presente è così alta che la molecola Si_2H_6 si infiamma all'aria spontaneamente.

Oltre alla grande tendenza del carbonio a formare legami singoli C–C, bisogna ricordare la possibilità che esso ha di formare legami doppi (C=C) e tripli (C≡C) con altri atomi di carbonio. Il silicio, ad esempio, pur appartenendo al gruppo IV B come il carbonio, non presenta questa caratteristica (salvo qualche rarissima eccezione) a causa delle sue elevate dimensioni. Queste ultime non consentono, infatti, una buon ricoprimento degli orbitali atomici p coinvolti nella formazione di legami di tipo π.

Bisogna inoltre notare che il C può formare anche legami con l'ossigeno, con l'azoto, con lo zolfo e con il fosforo e di conseguenza esistono moltissimi composti organici in cui il C è legato con uno o più atomi di questo tipo invece che con l'idrogeno.

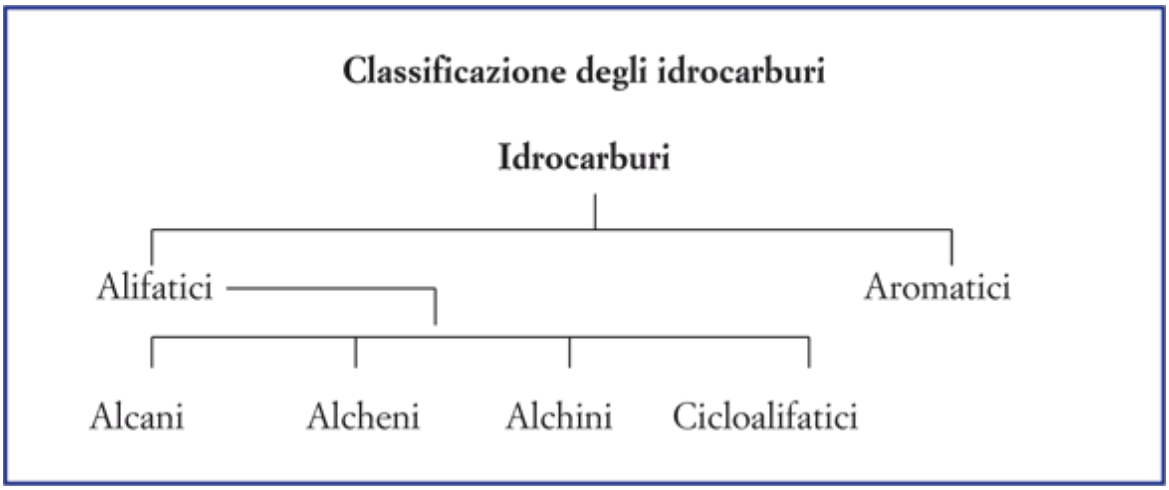
20.2 I composti binari tra carbonio e idrogeno: gli idrocarburi.Classificazione e generalità

Come abbiamo detto nell'Introduzione, i composti organici possono essere classificati in base ai loro gruppi funzionali che sono responsabili delle eventuali analogie strutturali e chimiche. La classe più semplice è quella degli **idrocarburi**, che sono composti binari del carbonio e dell'idrogeno. Poiché, però, essi sono numerosissimi e presentano proprietà molto diverse, è necessario suddividerli in base al tipo ed alla sequenza dei legami tra gli atomi di carbonio esistenti nella loro struttura.

Sono chiamati **idrocarburi saturi** quei composti in cui esistono soltanto legami carbonio–carbonio singoli e **idrocarburi insaturi** quelli in cui è presente almeno un legame carbonio–carbonio multiplo.

Gli idrocarburi si suddividono in **alifatici** ed **aromatici.** Sono detti idrocarburi alifatici tutti quelli saturi ed insaturi in cui il legame carbonio–carbonio ha una sequenza lineare, ramificata o ciclica. In quest'ultimo caso i composti si chiamano idrocarburi **cicloalifatici**. Sono invece detti idrocarburi aromatici, ed il capostipite di essi è il benzene, C_6H_6, tutti quelli insaturi che sono caratterizzati dalla presenza di almeno un anello esagonale di legami carbonio–carbonio. Il nome "aromatico" deriva dall'odore pungente del benzene e di altri composti derivati da

esso anche se esistono composti alifatici con odori sgradevoli. I composti aromatici sono idrocarburi insaturi, ma essi sono molto meno reattivi degli idrocarburi insaturi alifatici. Gli idrocarburi alifatici saturi prendono il nome di **alcani**, mentre gli idrocarburi alifatici insaturi quello di **alcheni** e di **alchini**.
Nel seguente schema è riportata la loro classificazione:



20.2.1 Gli alcani

La formula generale degli alcani è $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$, dove n è un numero intero maggiore o uguale ad 1: il primo composto della serie, quindi, ha formula CH_4, ed è chiamato **metano** secondo la nomenclatura d'uso, mentre secondo la nomenclatura IUPAC il suo nome (poco usato) è tetraidruro di C. Anche per i tre termini successivi C_2H_6, C_3H_8 e C_4H_{10} si adoperano di solito i nomi d'uso che sono: **etano**, **propano** e **butano**, rispettivamente. I composti successivi sono indicati con un prefisso greco che indica il numero di atomi di C e dal suffisso **–ano**. C_5H_{12} è detto pentano, C_6H_{14} esano, C_7H_{16} eptano ecc. Bisogna notare che se da una molecola di un qualunque alcano si toglie un atomo di idrogeno, si ottiene **un gruppo alchilico** che è comunemente

indicato come R–. Il nome è ottenuto da quello dell'alcano corrispondente cambiando il suffisso –ano in **–ile**: $-CH_3$ si chiama metile, $-C_2H_5$ etile e così via. La Tabella 20.1 riporta alcuni esempi di questi gruppi e di altri di vario tipo che possono dare origine a composti diversi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno di un alcano.

TABELLA 20.1 **Formule e nomi di alcuni gruppi**

Gruppo	Nome
$-CH_3$	metile
$-CH_2CH_2CH_3$*	propile
$CH_3\underset{\vert}{C}HCH_3$*	isopropile
C_6H_5-	fenile
$-F$	fluoro
$-Cl$	cloro
$-NH_2$	amino
$-NO_2$	nitro

* Notare che per il propano non vi sono isomeri di struttura, mentre possono esistere due gruppi propilici, a secondo quale atomo di C è interessato al legame.

Trattando i legami chimici, la molecola CH_4 è stata presa come modello per illustrare il concetto di ibridizzazione sp^3. In questa molecola, infatti, il C si ibridizza formando quattro orbitali sp^3 diretti verso i vertici di un tetraedro regolare. L'atomo di C si trova al centro di questo tetraedro e forma quattro legami semplici di tipo σ, per sovrapposizione degli orbitali sp^3 con gli orbitali 1s degli atomi di idrogeno. Gli angoli di legame H–C–H sono di 109°28'. La rappresentazione della struttura è nella Figura 20.1.

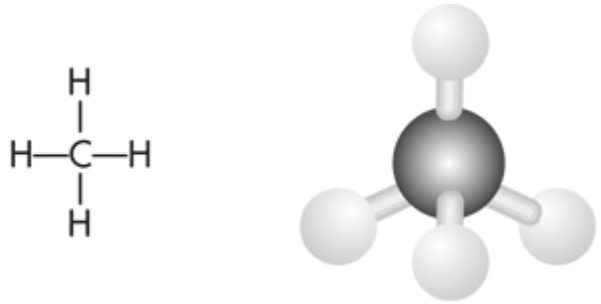


FIGURA 20.1 Rappresentazione della struttura del metano.

Il legame C–C nel secondo termine della serie degli alcani, C_2H_6, si forma per sovrapposizione di due orbitali ibridi sp^3. Quindi la struttura della molecola è rappresentata da due tetraedri regolari uniti per un vertice, come si vede nella Figura 20.2.

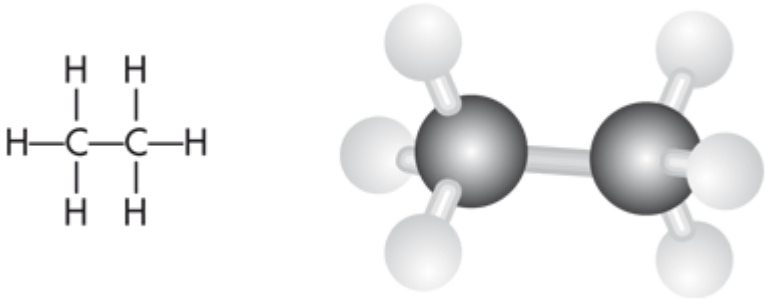
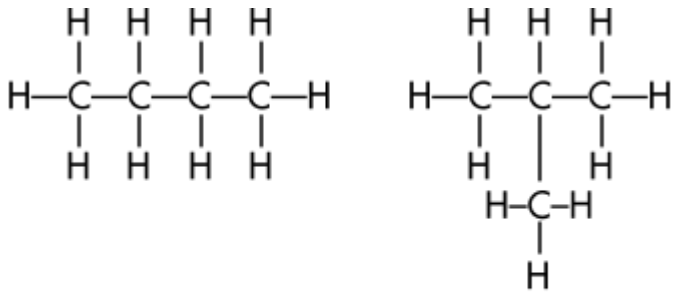


FIGURA 20.2 Rappresentazione della struttura dell'etano.

I termini successivi sono rappresentati da strutture simili, cioè da una serie di tetraedri uniti per un vertice.
Il butano, C_4H_{10}, presenta l'interessante proprietà che per una stessa **formula molecolare** si possono avere diverse **formule di struttura**:

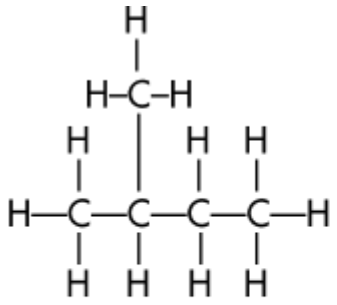


I
butano

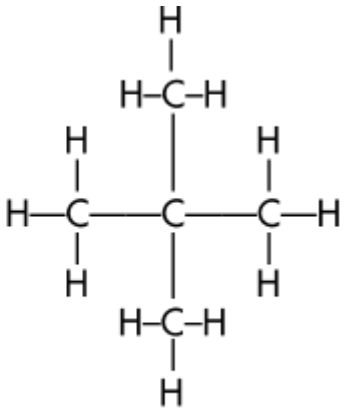
II
isobutano

Questa caratteristica si chiama **isomeria di struttura o di posizione** (o di catena) e i due composti I e II sono due isomeri del butano.

Si osservi che la disposizione degli atomi di C può essere **lineare o ramificata** e questa proprietà è tipica di tutti gli idrocarburi. Il nome degli idrocarburi a struttura lineare si fa precedere dalla lettera n (normal). Il prefisso iso è usato invece per indicare un qualunque idrocarburo che abbia ad un'estremità della catena lineare il gruppo $(CH_3)_2CH$. (Il prefisso neo è usato per indicare l'isomero del pentano in cui un atomo di carbonio è legato ad altri quattro atomi di carbonio.) Il fenomeno dell'isomeria si osserva ovviamente anche per i termini succesivi della famiglia degli alcani ed il numero di isomeri aumenta con l'aumentare del numero di atomi di C. Questo fenomeno non è una caratteristica solo degli idrocarburi, ma è presente anche per altri tipi di composti organici come vedremo in seguito. Nel caso del pentano due isomeri ramificati sono rappresentati come segue:

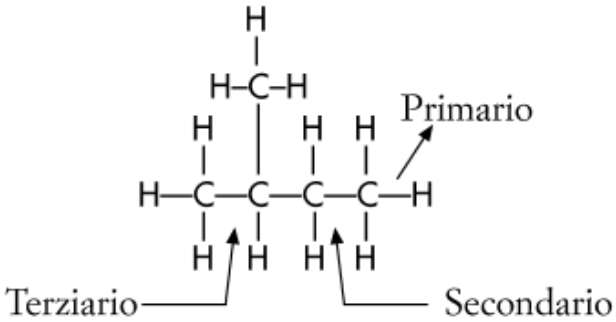


Isopentano



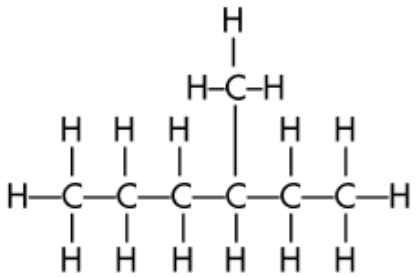
Neopentano

Nelle strutture idrocarburiche si distinguono diversi tipi di atomi di C. Sono definiti atomi di **carbonio primari** quelli legati ad un solo atomo di carbonio, atomi di **carbonio secondari** quelli legati a due atomi di carbonio ed infine atomi di **carbonio terziario** quelli legati a tre atomi di C.
Nel caso specifico dell'isopentano, ad esempio, si hanno tre atomi di carbonio primario, uno secondario ed uno terziario:



Invece di scrivere le formule di struttura in forma completa, spesso può essere sufficiente riportare delle **formule condensate o razionali**, come, per esempio, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ per il butano e $(CH_3)_3CH$ per l'isobutano, in modo da mettere in evidenza la sequenza reale dei legami. Quando un gruppo di atomi si lega ad "una catena principale" di atomi di carbonio, tale gruppo

è indicato tra parentesi e a destra del gruppo della catena alla quale risulta legato:



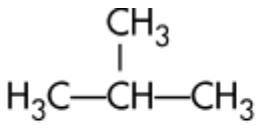
$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

Talvolta, quando alcuni gruppi si trovano all'inizio di una catena, essi si possono indicare prima dell'atomo al quale sono legati: ad esempio è preferibile scrivere la formula $(CH_3)_3CH$ piuttosto che $CH_3CH(CH_3)CH_3$. Seguendo lo stesso criterio, i gruppi che sono presenti nella molecola più volte ed in sequenza possono essere raggruppati. Per esempio, il butano può essere scritto come segue: $CH_3(CH_2)_2CH_3$.

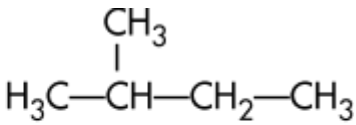
I prefissi n–, iso–, neo–, s– (secondario, che sta ad indicare un atomo di carbonio secondario) e t– (terziario, che sta ad indicare un atomo di carbonio terziario) sono comunemente usati per distinguere gli isomeri degli alcani. Per gli alcani con un numero di atomi di carbonio maggiore di cinque, però, si preferisce ricorrere **alla nomenclatura IUPAC** che segue delle regole simili per tutte le famiglie di composti organici. Esaminiamone in dettaglio alcune:

1) La **catena lineare più lunga** è scelta come **struttura base** ed al composto è attribuito un nome che deriva da questa struttura considerando anche l'eventuale sostituzione di atomi di idrogeno con vari gruppi alchilici. Ad esempio, l'isobutano può essere considerato come derivato del propano in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito da un gruppo metilico e può quindi essere chiamato metilpropano,

l'isopentano può essere chiamato metilbutano perché può essere considerato un derivato del butano in cui un atomo di idrogeno legato al secondo atomo di carbonio è stato sostituito da un gruppo metile:

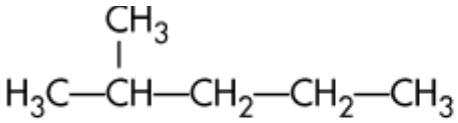


Metilpropano
(isobutano)

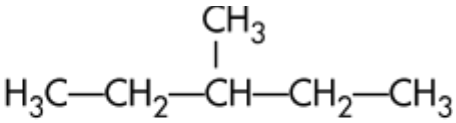


Metilbutano
(isopentano)

2) Può essere necessario **fare precedere** il nome dell'idrocarburo **da un numero** che indica la posizione del gruppo metilico, cioè l'atomo di carbonio a cui esso è legato. L'isoesano, ad esempio, può essere chiamato metilpentano, ma è necessario fare precedere il nome da un numero (in questo caso 2–) per indicare la posizione dell'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo metile. Infatti, può esistere un altro isomero, il cui nome è 3–metilpentano, in cui il gruppo metile è legato al terzo atomo di carbonio:

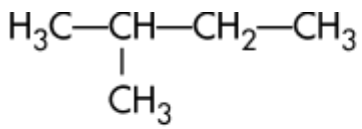


2–metilpentano
(isoesano)

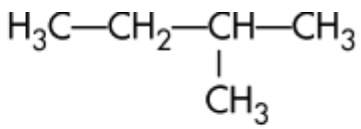


3–metilpentano

Bisogna notare che nel caso del metilbutano non è necessario fare precedere il nome da alcun numero poiché se spostiamo il gruppo alchilico, la molecola che si ottiene è identica e sovrapponibile alla precedente (basta ruotare di 180°). Le due strutture indicate sotto, dunque, rappresentano lo stesso composto:



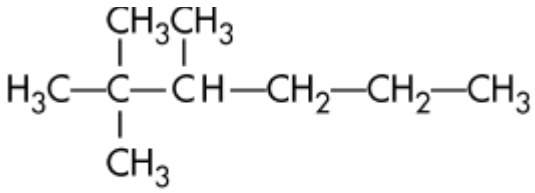
Metilbutano



Metilbutano

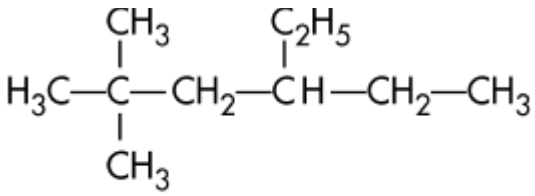
3) La numerazione degli atomi di carbonio della catena principale è fatta iniziando dall'estremità che permette di usare **i numeri più piccoli** per i vari sostituenti.

4) Se uno stesso gruppo compare più volte, è necessario aggiungere **il prefisso di–, tri, tetra,** ecc. a secondo che i gruppi alchilici presenti siano due, tre, quattro, ecc. Ad esempio, il composto rappresentato sotto si chiama 2,2,3–trimetilesano:



2,2,3–trimetilesano

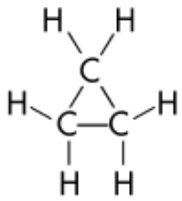
5) Se sono presenti gruppi alchilici diversi legati alla catena principale, **si elencano in ordine alfabetico**, come nell'esempio che segue:



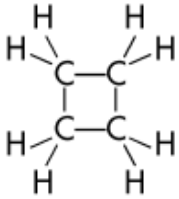
4–etil, 2,2–dimetilesano

Oltre che con una disposizione lineare o ramificata, gli atomi di carbonio si possono disporre in modo da formare un anello chiuso o ciclo. I composti in cui questo avviene si chiamano **cicloalcani**, hanno formula generale C_nH_{2n} ed il loro nome è uguale a quello dell'alcano corrispondente preceduto dal prefisso **ciclo**.

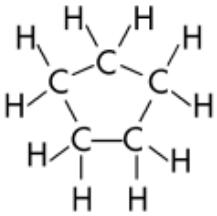
Il cicloalcano più semplice è il ciclopropano ed i due omologhi successivi sono il ciclobutano ed il ciclopentano che hanno le seguenti strutture:



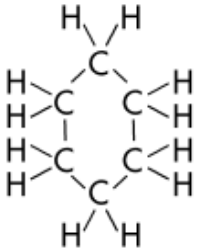
Ciclopropano



Ciclobutano

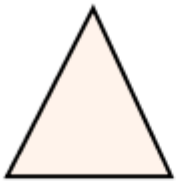


Ciclopentano

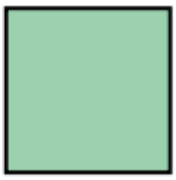


Cicloesano

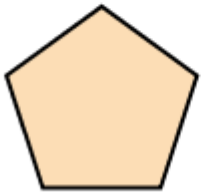
Per semplicità, queste strutture e le successive saranno schematizzate come segue:



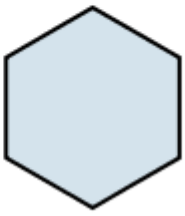
Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano



Cicloesano

È importante notare che ai vertici delle figure piane che rappresentano i composti vi sono atomi di carbonio, a ciascuno dei quali sono legati due atomi di idrogeno.

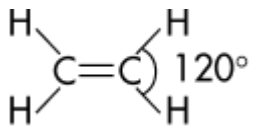
Si osservi che anche in questi idrocarburi tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^3 e pertanto ogni legame C–C risulta formato dalla sovrapposizione di orbitali sp^3 contenenti un elettrone ciascuno. Anche se queste molecole sono rappresentate da figure piane, in realtà le loro strutture non sono planari e l'angolo di legame C–C–C varia secondo il tipo di cicloalcano considerato.

20.2.2 Gli alcheni

Gli alcheni sono idrocarburi insaturi, caratterizzati da un doppio legame C=C ed hanno formula generale $\mathbf{C_nH_{2n}}$. Il loro nome deriva da quello degli alcani modificando il suffisso –ano in –**ene**. Il primo composto della serie è C_2H_4 e si chiama **etene**. Si hanno poi i successivi composti:

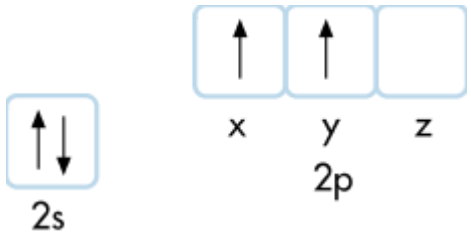
C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	ecc.
propene	butene	pentene	esene	ecc.

Per illustrare il tipo di legame esistente negli alcheni prendiamo come esempio C_2H_4. Questa molecola ha una struttura planare con angoli di legame H–C–H uguali a 120° e può essere così schematizzata:

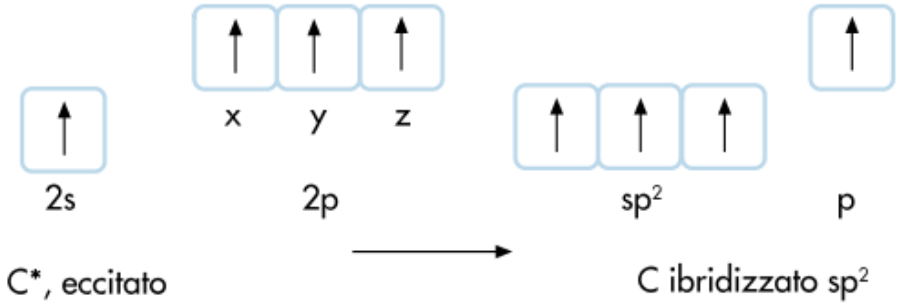


La geometria molecolare, che può essere spiegata con un'ibridizzazione di tipo sp^2 (vedi Capitolo 5), coinvolge entrambi gli atomi di carbonio. Il C ha la seguente configurazione

elettronica esterna: $2s^2$ $2p^2$ e cioè con l'illustrazione a caselle si ha:



Un elettrone dell'orbitale 2s viene "promosso" nell'orbitale 2p e si ottiene il C eccitato, C*. A questo punto si ha l'**ibridizzazione** sp^2 che dà luogo a tre orbitali ibridi complanari sp^2 che hanno origine dal "mescolamento" dell'orbitale 2s con due dei tre orbitali 2p per ciascun atomo di carbonio. Nella Figura 20.3 è descritta la formazione di questi tre orbitali ibridi relativi ad un atomo di carbonio.



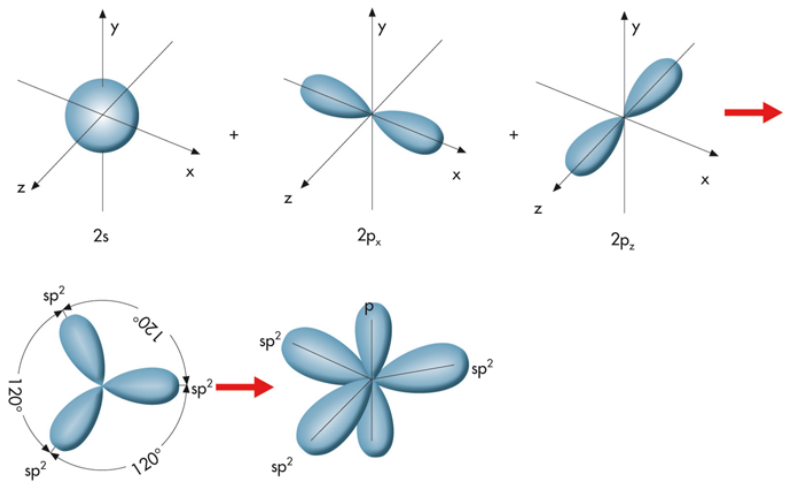


FIGURA 20.3 Descrizione della formazione e geometria dei tre orbitali ibridi sp2.

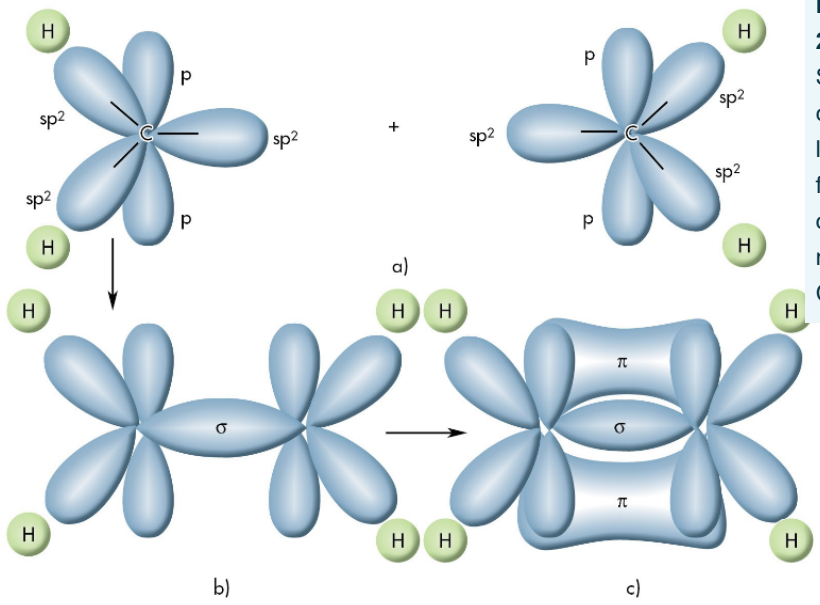
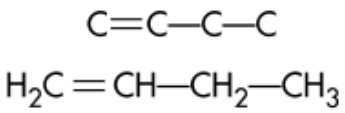


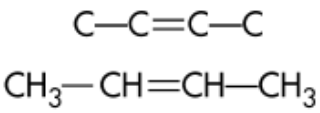
FIGURA 20.4 Schema che illustra la formazione della molecola C_2H_4.

Per quanto riguarda i quattro legami σ formati dai due atomi di carbonio con gli atomi di idrogeno ed il legame σ tra i due atomi di carbonio, ciascun legame σ è formato dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^2 del carbonio con un orbitale atomico 1s dell'idrogeno, mentre il legame π dall'interazione dei due orbitali 2p non ibridizzati degli atomi di carbonio. Bisogna notare che in

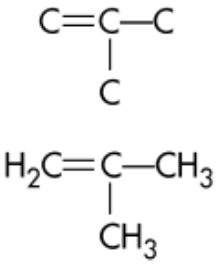
ciascuno di questi orbitali è contenuto un elettrone. La Figura 20.4 illustra quanto detto.
Secondo le regole IUPAC la presenza di un doppio legame nella molecola è indicata da un numero (il più basso possibile) che è scritto prima del nome del composto e che rappresenta il primo atomo di C coinvolto nel legame. Un doppio legame, inoltre, implica l'esistenza di diversi tipi di isomeria: l'**isomeria di posizione** e l'**isomeria geometrica**.
L'isomeria di posizione è legata alla posizione del doppio legame ed alla concatenazione degli atomi di carbonio, mentre l'isomeria geometrica alla posizione relativa dei gruppi sostituenti rispetto al doppio legame. Questi concetti possono essere più facilmente compresi osservando le strutture degli isomeri del butene, C_4H_8:



1–butene
a)

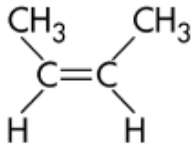


2–butene
b)

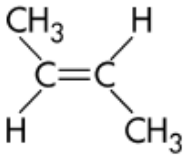


Isobutene
c)

Nel caso del 2–butene possono esistere due isomeri geometrici che sono distinti con i prefissi cis e trans:



cis 2–butene



trans 2–butene

Come si vede, i due gruppi $-CH_3$ possono trovarsi dallo stesso lato o dal lato opposto rispetto al doppio legame. Quando i gruppi sostituenti si trovano dallo stesso lato, gli isomeri si chiamano **cis**, in caso contrario si chiamano **trans**. Condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di due isomeri cis e trans è la presenza di una coppia di sostituenti diversi in ogni atomo di carbonio che partecipa al doppio legame. Nel caso in cui anche uno solo degli atomi di C del doppio legame sia legato a due sostituenti eguali non si ha isomeria geometrica.

INSERTO 20.1

In alcuni casi l'indicazione cis o trans può dare origine ad incertezza ed è preferibile utilizzare la nomenclatura Z/E. Mentre secondo la nomenclatura cis o trans bisogna considerare se i sostituenti che si trovano dalla stessa parte rispetto al doppio legame sono uguali o diversi, secondo la nomenclatura Z/E bisogna tenere conto del loro ***numero atomico****. Nel caso del 2–butene, ad esempio, è necessario determinare i numeri atomici dei quattro sostituenti dei due atomi di carbonio legati mediante il doppio legame. Nel caso dell'isomero cis, una coppia di sostituenti (i due atomi di carbonio dei due gruppi* $-CH_3$*) ha numero atomico 6, mentre l'altra (i due atomi di H) ha numero atomico 1. Poiché i due sostituenti con il numero atomico più alto si trovano dalla stessa parte del doppio legame, questo isomero si denomina isomero* ***Z****. Nel caso, invece, dell'isomero trans, poiché i due sostituenti con il numero atomico più alto sono da parti opposte rispetto al doppio legame, la denominazione sarà* ***E****. Nel caso del 2–butene entrambe le nomenclature permettono in modo semplice di differenziare i due*

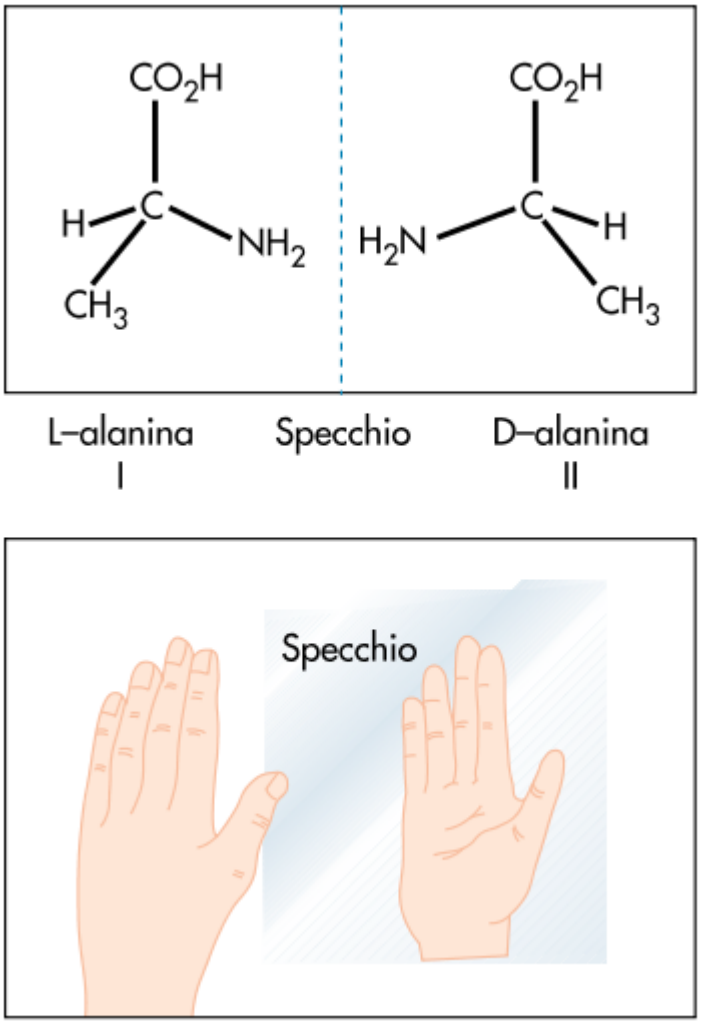
isomeri, ma l'uso della nomenclatura cis/trans nel caso di composti con sostituenti che non sono a due a due uguali potrebbe generare confusione, cosa che non avviene utilizzando la nomenclatura Z/E.

Un altro tipo di isomeria è la cosiddetta **stereoisomeria** di cui si parla diffusamente nell'Inserto 20.2.
Così come abbiamo visto per gli alcani, anche per gli alcheni esistono dei composti ciclici, detti **cicloalcheni**, che hanno formula generale C_nH_{2n-2} ed il cui nome si ottiene da quello degli alcheni aggiungendo il prefisso **ciclo**.
Non sono noti trans cicloalcheni fino al termine con sei atomi di carbonio, perché per questi si avrebbe una forte "tensione" nell'anello. Nei termini con otto o più atomi di C, le tensioni nell'anello sono minori e pertanto da questo termine gli isomeri trans possono esistere.

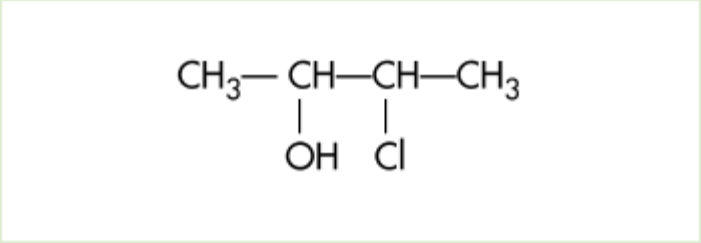
INSERTO 20.2

Abbiamo illustrato in precedenza i casi dell'isomeria di posizione e dell'isomeria geometrica. Ci occuperemo ora di un altro caso di isomeria, detta stereoisomeria, dovuta alla disposizione spaziale delle molecole. Questa particolare isomeria si evidenzia per quelle molecole nella cui struttura è presente un atomo di carbonio asimmetrico, cioè un atomo di carbonio legato a quattro gruppi diversi. Quando ciò occorre, ad una stessa struttura corrispondono due molecole diverse, che sono l'una l'immagine speculare dell'altra non sovrapponibili. Questo fenomeno si chiama chiralità ed è lo stesso che si osserva per la mano destra e quella sinistra. Le figure a lato illustrano meglio quanto detto.
Le molecole I e II sono l'una l'immagine speculare dell'altra e rappresentano un tipo particolare di stereoisomeri *chiamati enantiomeri o isomeri ottici. Si osservi che non esiste un asse di simmetria attorno al quale è possibile una rotazione che porti alla loro completa sovrapposizione. I legami sono gli stessi ma la disposizione dei sostituenti nello spazio è diversa. Inoltre due enantioneri di uno*

stesso composto hanno proprietà fisiche identiche, tranne quella di fare ruotare il piano della **luce polarizzata** *di uno stesso angolo ma in senso opposto; per questo motivo essi sono detti* **otticamente attivi**.
La luce polarizzata è un tipo particolare di luce per cui la vibrazione del vettore campo elettrico associato ad essa avviene in un solo piano, a differenza degli altri tipi di onde elettromagnetiche. Le sostanze che provocano una rotazione oraria di questo piano sono **destrogire** *e sono identificate da un +, quelle che ruotano il piano in senso antiorario sono dette* **levogire** *e si identificano con un –.*
Per determinare quantitativamente l'entità della rotazione in una soluzione contenente un isomero ottico, si utilizza uno strumento chiamato **polarimetro** *(vedi Figura 20.5). Se la soluzione contiene il 50% di ciascun enantiomero, si avrà una* **miscela racemica** *che non dà luogo a nessuna rotazione.*



Esistono sostanze di vario tipo contenenti nella loro struttura più di un atomo di carbonio asimmetrico. Se questi atomi di carbonio asimmetrico sono tutti diversi tra loro, cioè se i loro sostituenti non sono uguali, il numero totale degli stereoisomeri è dato da $\mathbf{2^n}$, *dove n rappresenta il numero degli atomi asimmetrici. Se sono presenti atomi di carbonio asimmetrico uguali, cioè con gruppi sostituenti a quattro a quattro uguali, il numero di stereoisomeri diminuisce. Ad esempio, per la seguente molecola:*



esistono due atomi di carbonio asimmetrici (quelli centrali) aventi i quattro sostituenti diversi tra loro. Quindi il numero di stereoisomeri è $2^2=4$.

Molte conchiglie marine sono chirali e praticamente sono tutte destrose. Se si tiene una

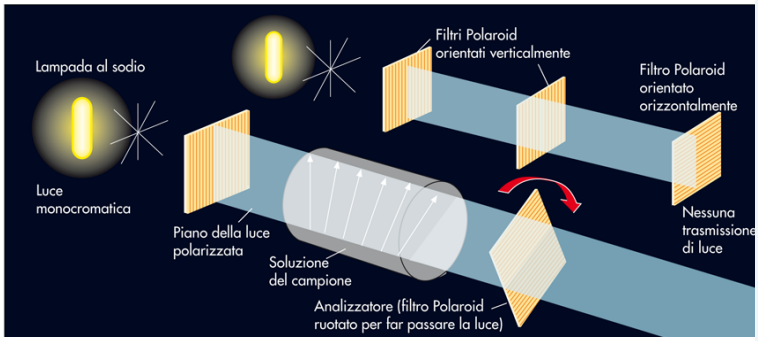


FIGURA 20.5 Disegno schematico della rotazione del piano della luce

20.2.3 Gli alchini

Gli alchini, come gli alcheni, sono idrocarburi insaturi ma, a differenza di questi ultimi, nella loro molecola è presente un **triplo** invece di un doppio **legame**. Essi sono rappresentati dalla formula generale $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$. Il primo composto della serie è l'**etino**, C_2H_2, il cui nome d'uso è acetilene.

I nomi degli alchini si ottengono da quelli degli alcani, cambiando il suffisso –**ano** in –**ino**. Per cui si ha:

C_3H_4	C_4H_6	C_5H_8	C_6H_{10}	ecc.
propino	butino	pentino	esino	

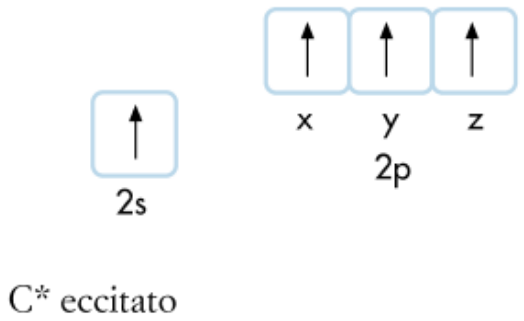
Come per gli alcheni, anche per essi può essere indicata con un numero la posizione del triplo legame e ciò permette di distinguere gli eventuali isomeri.

Illustriamo ora il triplo legame presente negli alchini prendendo come esempio la molecola C_2H_2. È stato osservato sperimentalmente che questa molecola può essere descritta con una struttura lineare tipica dell'ibridizzazione sp (vedi Capitolo 5)

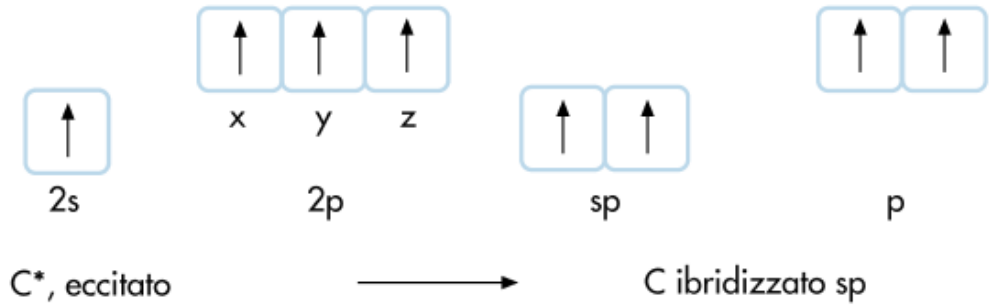
in cui gli angoli di legame H–C–C–H sono di 180°. Essa è schematizzabile come segue:

$$W = P \bullet \Delta V$$

Partendo dal carbonio eccitato, C* che, come sappiamo, ha quattro orbitali semiriempiti descrivibili come segue:



si ha la formazione di due orbitali ibridi sp rappresentati sotto:



I due orbitali ibridi sp di ogni atomo di carbonio sono simmetrici rispetto ad una retta e i due orbitali p non ibridizzati, perpendicolari tra loro, sono anche perpendicolari rispetto alla direzione dei due orbitali sp (vedi Figura 20.6).
Il triplo legame –C≡C– è formato da un legame σ e due legami π, e osservando la figura successiva si può notare che:

i) il legame σ C–C è formato dalla sovrapposizione di due orbitali sp;
ii) i due legami π C–C sono formati ciascuno dalla sovrapposizione di due orbitali p non ibridizzati appartenenti ai due atomi di carbonio;
iii) ciascuno dei due legami C–H è formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp con un orbitale 1s dell'atomo di idrogeno (vedi Figura 20.7).

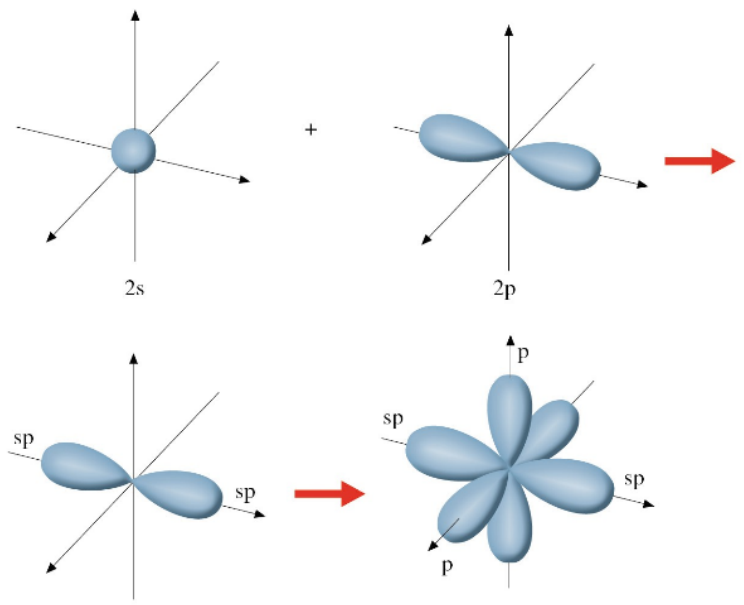


FIGURA 20.6 Descrizione della formazione e geometria dei due orbitali ibridi sp.

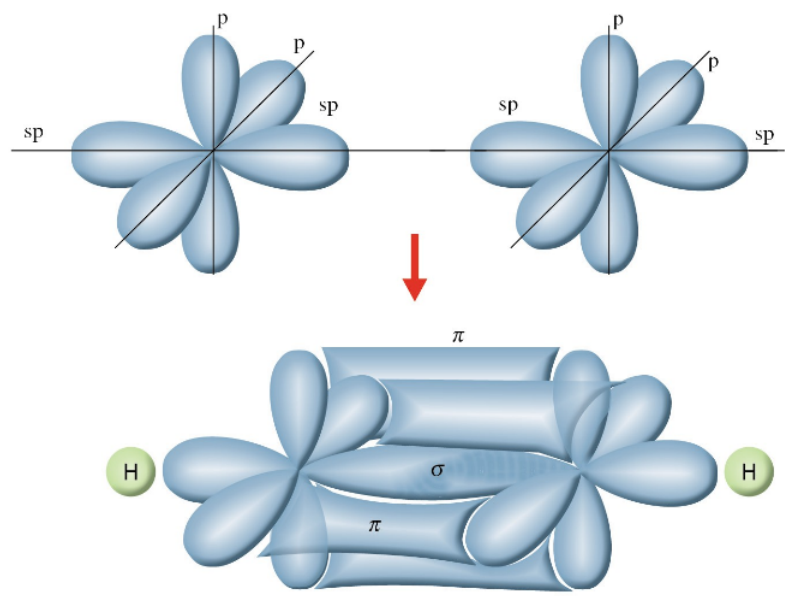


FIGURA 20.7 Schema che illustra la formazione della molecola C_2H_2.

20.2.4 Gli idrocarburi aromatici

Anche gli idrocarburi aromatici, come gli alcheni e gli alchini, sono idrocarburi insaturi. Sono considerati composti "aromatici" tutti quelli che presentano una struttura ciclica insatura caratteristica che è preservata nella maggior parte delle reazioni a cui i composti prendono parte. Il composto capostipite di questa famiglia è il benzene, C_6H_6.

In passato, ed in particolare dal 1825 (anno in cui il benzene fu isolato dal gas illuminante) fino a circa la seconda metà del secolo XIX, si cercò di interpretare le proprietà chimiche del benzene e dei composti da esso derivati. Fu dimostrato che la sua **formula minima** era CH, mentre la sua **formula molecolare** era C_6H_6 e, poiché esso era il primo idrocarburo in cui il rapporto tra atomi di C ed atomi di H era uguale ad 1, si pensò che questo composto dovesse essere **fortemente insaturo**. Ma le reazioni tipiche

(come ad esempio la reazione con il bromo in CCl_4, la reazione con $KMnO_4$ e le reazioni di addizione) che mettono in evidenza la presenza di doppi e tripli legami, **non avvenivano** in presenza del benzene e dei composti da esso derivati.
Kekulé (1829–1896) fu il primo ad intuire che la struttura del benzene dovesse essere costituita da un'unità di sei atomi di C, resistente agli attacchi durante le reazioni e le degradazioni chimiche. Egli ipotizzò inoltre che i sei atomi di C, legati ciascuno ad un atomo di idrogeno, costituissero un anello e fossero legati l'uno con l'altro mediante un sistema di legami semplici e doppi alternati. Secondo questa ipotesi il benzene è un esempio di molecola la cui struttura può essere rappresentata da due formule di risonanza (vedi Capitolo 4) mostrate in Figura 20.8.

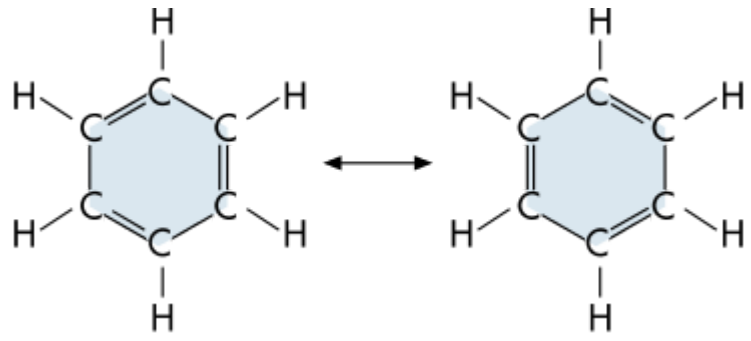


FIGURA 20.8 Rappresentazione delle strutture di risonanza per il benzene secondo

Queste formule, però, non rendono conto delle proprietà reali della molecola poiché i sei atomi di C legati con legami singoli e doppi alternati dovrebbero avere tra di loro distanze diverse. Invece, la lunghezza di legame (determinata sperimentalmente) tra gli atomi di carbonio è uguale ad 1,39 Å, che è un valore intermedio tra quello di un legame singolo tra atomi ibridizzati sp^2 (1,47 Å) e quello di un legame doppio (1,33 Å).

Le teorie moderne sul legame chimico permettono di spiegare le strutture molecolari meglio di quanto non sia possibile facendo uso delle formule risonanti. La struttura del benzene può essere raffigurata (vedi Figura 20.9) mediante un esagono regolare in cui i legami C–C hanno la stessa lunghezza e gli angoli di legame H–C–C sono di 120°. All'interno dell'esagono si colloca un cerchio che rappresenta i sei elettroni costituenti i tre doppi legami delle formule di Kekulé.

Possiamo quindi concludere quanto segue:

i) i sei atomi di C sono ibridizzati sp^2;

ii) per ogni atomo di C, due dei tre orbitali sp^2 sono impegnati nella formazione di due legami semplici C–C di tipo σ con gli atomi vicini, il terzo orbitale sp^2 forma il legame semplice C–H di tipo σ con l'orbitale 1s dell'idrogeno;

iii) i sei orbitali p non ibridizzati degli atomi di carbonio contenenti ciascuno un elettrone formano un sistema di legame π "delocalizzato" su tutta la molecola.

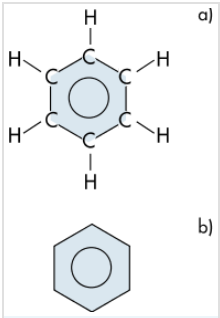


FIGURA 20.9 a) Struttura del benzene e b) sua semplificazione.

Queste caratteristiche sono schematizzabili come rappresentato in Figura 20.10.

È interessante notare che gli atomi di idrogeno dell'anello aromatico possono essere sostituiti da altri atomi o gruppi di atomi (gruppi sostituenti) ed il gruppo aromatico è generalmente indicato con il simbolo Ar.

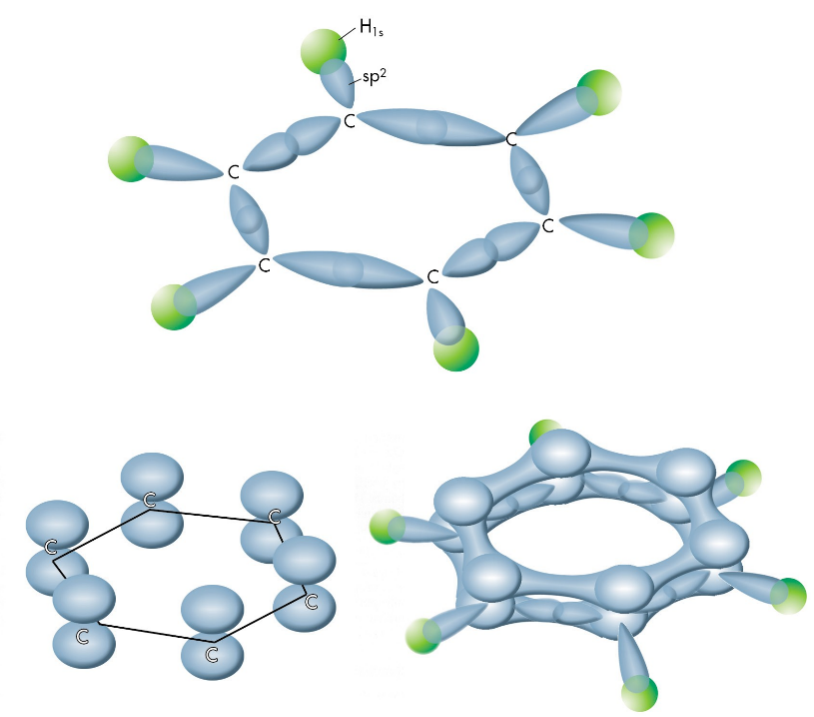
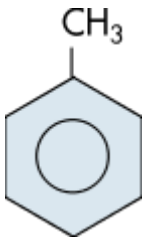


FIGURA 20.10 Schema che mostra gli orbitali p costituenti il sistema di legame delocalizzato del benzene.

Nel caso in cui un solo atomo di idrogeno è sostituito, le posizioni dell'anello aromatico sono equivalenti e quindi non c'è alcuna necessità di differenziarle. Ad esempio il composto $C_6H_5CH_3$ si chiama metilbenzene o comunemente **toluene**:



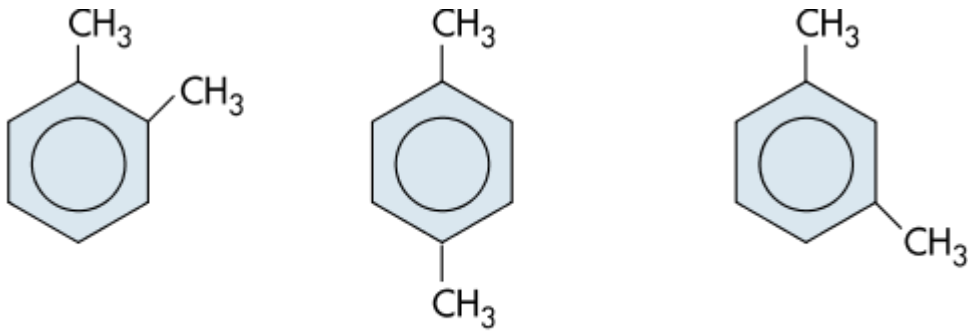
Quando è invece presente un secondo sostituente, la sua posizione rispetto al primo deve essere indicata. Possono verificarsi tre casi:

– la posizione del secondo sostituente è quella più vicina (posizione **orto)** al sostituente già presente;

– il secondo sostituente occupa la posizione diametralmente opposta (posizione **para)** rispetto al sostituente già presente;

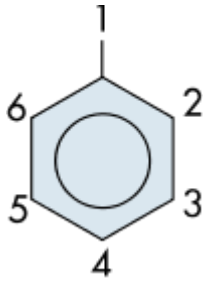
– il secondo sostituente occupa una posizione intermedia (posizione **meta)** tra quella orto e quella para.

Nel caso del dimetilbenzene si hanno, quindi, i tre isomeri seguenti:



o–dimetilbenzene p–dimetilbenzene m–dimetilbenzene

Questi tre composti possono essere anche chiamati 1,2–dimetilbenzene, 1,4–dimetilbenzene e 1,3–dimetilbenzene secondo la nomenclatura IUPAC che suggerisce di indicare con dei numeri (i più piccoli possibili) le posizioni in cui si hanno sostituzioni nell'anello:

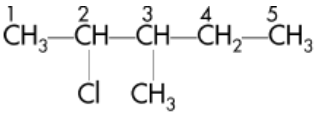


Bisogna notare che nel caso di tre o più sostituenti si deve necessariamente ricorrere alla nomenclatura IUPAC. Gli Esempi 20.1 e 20.2 sono utili per una migliore comprensione delle regole

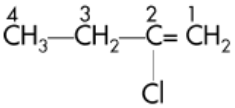
esposte sopra per gli idrocarburi aromatici e gli altri tipi di idrocarburi trattati precedentemente.

ESEMPIO 20.1

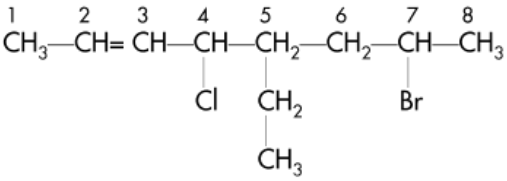
Assegnare i nomi ai seguenti composti secondo le regole IUPAC:

a) 

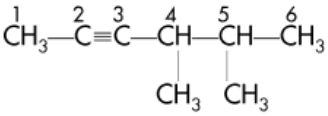
2–cloro 3–metilpentano

b) 

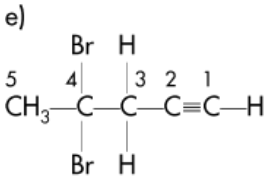
2–cloro 1–butene

c) 

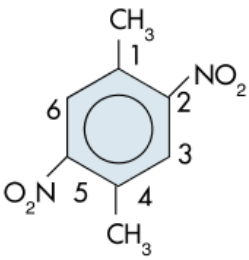
7–bromo 4–cloro 5–etil 2–ottene

d) 

4,5–dimetil 2–esino

e) 

4,4–dibromo 1–pentino

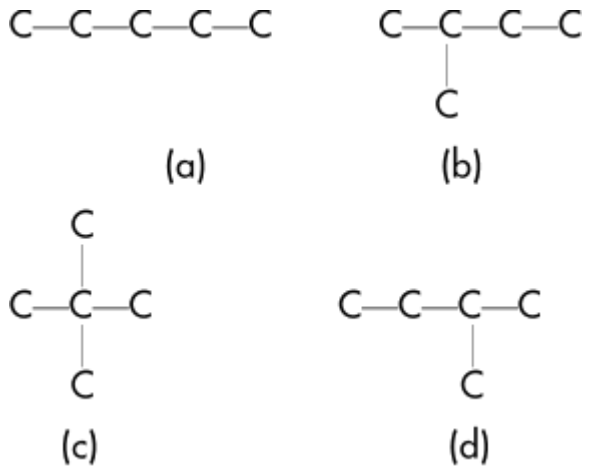
f) 

1,4–dimetil 2,5–dinitro benzene

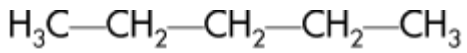
ESEMPIO 20.2

Descrivere i possibili isomeri relativi alle formule molecolari C_5H_{12} e C_5H_{10}.

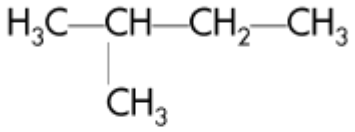
La formula molecolare C_5H_{12} appartiene ad un composto della famiglia degli alcani, la cui formula generale è C_nH_{2n+2}. Prima di scrivere le formule razionali degli isomeri possibili è conveniente rappresentare le concatenazioni degli atomi di carbonio (chiamate anche "gli scheletri").



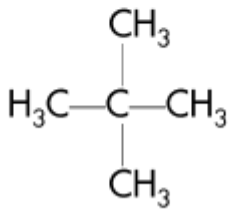
Le strutture (b) e (d) sono equivalenti perché possono trasformarsi l'una nell'altra per semplice ribaltamento. Gli isomeri possibili sono quindi tre e cioè quelli relativi agli scheletri (a) (b) e (c). Completando le strutture con atomi di idrogeno in numero tale da rispettare la tetracovalenza del carbonio, si ha:



n-pentano

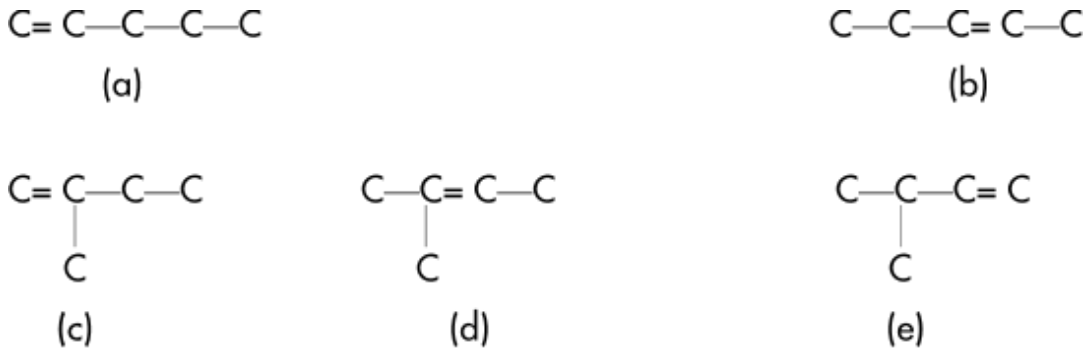


metil butano (o isopentano)



2,2–dimetil propano (o neopentano)

La formula C_5H_{10} appartiene ad un composto della famiglia degli alcheni, la cui formula generale è C_nH_{2n}. Prima di scrivere le formule razionali degli isomeri possibili è conveniente rappresentare gli scheletri degli atomi di carbonio e le varie posizioni del doppio legame.



Ora completiamo le strutture con gli atomi di idrogeno, nel rispetto della tetracovalenza del carbonio:

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

(a) 1–pentene

$H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$

(b) 2–pentene

$H_2C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

(c) 2–metil–1–butene

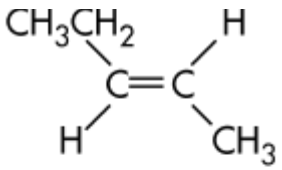
$H_3C{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$

(d) 2–metil–2–butene

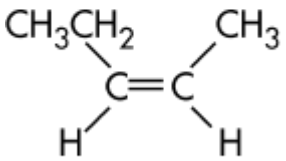
$H_3C{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$

(e) 3–metil–1–butene

Solo la molecola (b) presenta anche isomeria geometrica:



trans 2–pentene



cis 2–pentene

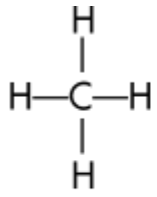
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

20.3 Altre classi di composti: generalità

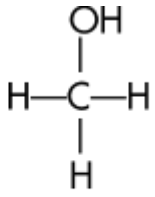
Abbiamo descritto fino ad ora gli idrocarburi che sono composti contenenti solo atomi di C e di H. Le loro proprietà generali possono essere spiegate in base al tipo di legame carbonio–carbonio (singolo, doppio, triplo o ad elettroni delocalizzati) ed alla sequenza, disposizione e concatenazione di questi legami.
Ci interesseremo ora di altre classi di composti ognuna delle quali è caratterizzata da un particolare gruppo funzionale che rappresenta un centro caratteristico di "reattività". Questi composti possono essere formalmente considerati derivati dagli scheletri degli idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con uno o più gruppi funzionali. I più noti e diffusi tra questi composti sono quelli contenenti atomi di ossigeno e di azoto. In Tabella 20.2 sono riportati, oltre alle varie classi di idrocarburi, alcuni esempi di altri tipi di composti.

20.3.1 Alcooli, fenoli ed eteri

Gli **alcooli** sono caratterizzati dal gruppo funzionale **–OH**, legato ad una catena idrocarburica. Il più semplice alcool è quello derivato dal metano e cioè:

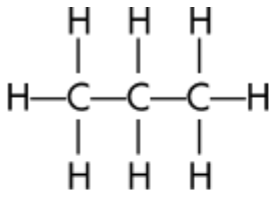


Metano

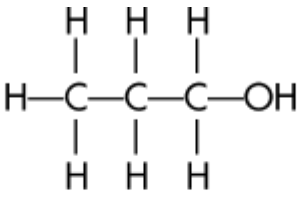


Metanolo o alcool metilico

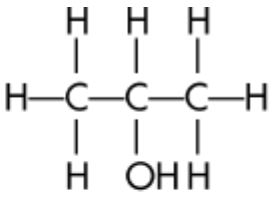
Il nome d'uso di questo composto è **alcool metilico**, mentre il nome IUPAC è **metanolo**. Infatti, la nomenclatura IUPAC per gli alcooli prevede di trasformare il suffisso **–o** dell'alcano da cui formalmente si può fare derivare l'alcool in **–olo**.
I nomi d'uso utilizzano il nome alcool, seguito da una denominazione che ricorda i radicali da cui derivano.
Già dal propanolo si possono formare isomeri di posizione o di struttura, com'è descritto qui di seguito:



propano

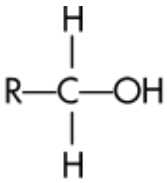


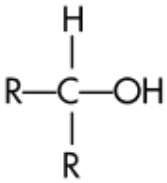
1–propanolo
(alcool propilico)

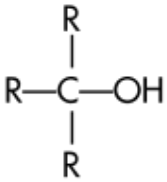


2–propanolo
(alcool isopropilico)

Come si vede dagli esempi precedenti, in cui in parentesi sono riportati i nomi d'uso, la posizione della funzione alcoolica è individuata da un numero che è il più piccolo possibile.
Esistono tre classi di alcooli secondo l'atomo di C a cui il gruppo –OH è legato, com'è di seguito schematizzato:

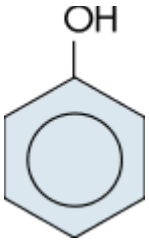
Alcool primario  Es. $CH_3—CH_2—OH$

Alcool secondario  Es. $CH_3—CH(CH_3)—OH$

Alcool terziario  Es. $CH_3—C(CH_3)_2—OH$

In questo caso i simboli R indicano genericamente sia gruppi alchilici sia gruppi arilici (aromatici) non necessariamente uguali tra loro.

I composti che contengono il gruppo funzionale alcoolico direttamente legato ad un anello aromatico prendono il nome di **fenoli**. Il più semplice è il seguente composto:



che si dovrebbe chiamare **benzenolo** secondo la IUPAC, ma che è invece chiamato con i suoi nomi d'uso **fenolo** e **acido fenico**.

Alcune proprietà chimiche di questi composti possono essere dedotte in base alla loro struttura ed alla presenza del gruppo funzionale –OH:

– gli alcooli presentano una buona solubilità in solventi polari come ad esempio l'acqua ma essa diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di C della catena;

– gli alcooli hanno proprietà anfotere (si comportano cioè sia come acidi sia come basi), come si evince dalle seguenti reazioni relative all'etanolo:

$$CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_3O^+$$

$$CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2OH_2^+ + OH^-$$

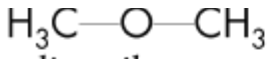
Lo ione $CH_3CH_2O^-$ (base coniugata dell'etanolo) si chiama **etossido**, men+ tre lo ione $CH_3CH_2OH_2$ (acido coniugato dell'etanolo) appartiene ad una + classe di specie ioniche la cui formula generale è ROH_2 ed il cui nome termina con il suffisso **–onio**. Anche lo ione idrossonio H_3O^+ può essere considerato una di queste specie poiché gli alcooli possono formalmente essere considerati derivati dall'acqua per sostituzione di un idrogeno con un gruppo alchilico R.

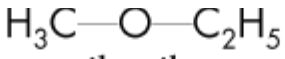
TABELLA 20.2 Principali classi di composti organici

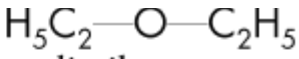
	Famiglia						Famiglia					
	Alcani	Alcheni	Alchini	Areni	Alcooli	Eteri	Ammine	Aldeidi	Chetoni	Acidi	Esteri	Ammidi
Esempio specifico	CH_3CH_3	$CH_2{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$	C_6H_6	$CH_3{-}CH_2OH$	CH_3OCH_3	CH_3NH_2	$CH_3{-}C(=O){-}H$	$CH_3{-}C(=O){-}CH_3$	$CH_3C(=O)OH$	$CH_3{-}C(=O){-}O{-}CH_3$	$CH_3{-}C(=O){-}NH_2$
Nome IUPAC	Etano	Etene	Etino	Benzene	Etanolo	Dimetil-etere	Metan-ammina	Etanale	Propanone	Acido Etanoico	Etanoato di Metile	Etanammide
Nome comune	Etano	Etilene	Acetilene	Benzene	Alcool etilico	Etere dimetilico	Metil-ammina	Aldeide acetica	Acetone	Acido acetico	Acetato di metile	Acetammide
Formula generale	C_nH_{2n+2} RH	C_nH_{2n} $RCH{=}CH_2$ $RCH{=}CHR$ $R_2C{=}CHR$ $R_2C{=}CR_2$	C_nH_{2n-2} $RC{\equiv}CH$ $RC{\equiv}CR$	C_nH_{2n-6} ArH	ROH	ROR	RNH_2 R_2NH R_3N	$RC(=O)H$	$RC(=O)R$	$RC(=O)OH$	$RC(=O)OR$	$RC(=O)NH_2$ $RC(=O)NHR$ $RC(=O)NR_2$
Gruppo funzionale	Legami C–H e C–C	$>C{=}C<$	$-C{\equiv}C-$	Anello aromatico	$-\underset{\mid}{C}-OH$	$-\underset{\mid}{C}-O-\underset{\mid}{C}-$	$-\underset{\mid}{C}-\underset{\mid}{N}-$	$-C(=O)-H$	$-\underset{\mid}{C}-C(=O)-\underset{\mid}{C}-$	$-C(=O)-OH$	$-C(=O)-O-\underset{\mid}{C}-$	$-C(=O)-\underset{\mid}{N}-$

Se anche l'altro atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo organico si ottengono gli **eteri** di formula generale:

Il nome degli eteri si ottiene da quello dei gruppi legati all'ossigeno aggiungendo il nome etere. Gli esempi seguenti chiariscono quanto detto:

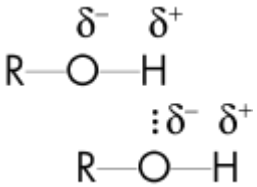

dimetiletere


metil–etiletere


dietiletere

metil–feniletere

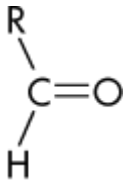
– tra le molecole degli alcooli esistono dei forti legami ad idrogeno cui si devono gli elevati punti di ebollizione di questi composti relativamente al loro peso molecolare:



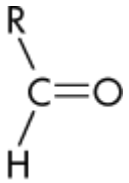
– i fenoli, al contrario degli alcooli, hanno decisamente proprietà acide, anche se si tratta in ogni caso di acidi deboli. Per il fenolo, ad esempio, $K_a = 10^{-10}$.

20.3.2 Aldeidi e chetoni

Questi composti sono caratterizzati dall'avere il gruppo funzionale C=O, detto **carbonile**. Se l'atomo di carbonio del gruppo funzionale è legato ad un solo gruppo alchilico o arilico, i composti ottenuti, la cui formula di struttura generale è di seguito indicata, si chiamano **aldeidi**:



Se invece il carbonile è legato a due gruppi sia alchilici che arilici, non necessariamente uguali tra loro, si formano composti che si chiamano **chetoni**:



Il gruppo funzionale delle aldeidi è sempre all'estremità della catena, mentre quello dei chetoni è all'interno della catena.

L'atomo di carbonio del gruppo carbonile è ibridizzato sp^2, perciò i legami e le molecole hanno le seguenti caratteristiche:

– il legame σ C–O è formato dalla sovrapposizione tra un orbitale sp^2 del C e un orbitale p dell'ossigeno;

– il legame π C–O è formato dalla sovrapposizione di due orbitali p non ibridizzati, uno del C e uno dell'ossigeno;

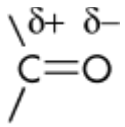
– il legame C–H nell'aldeide è formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp^2 del C e di un orbitale 1s dell'idrogeno;

– il legame C–R in entrambi i composti è formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp^2 del C e di un orbitale specifico del gruppo R;

– la parte delle molecole dove si trova il gruppo carbonile è planare, ma la loro struttura geometrica complessiva dipende dalla natura del gruppo R;

– gli angoli di legame HCO (nelle aldeidi), RCR (nei chetoni) e RCO (in entrambi i tipi di composti) sono di circa 120°.

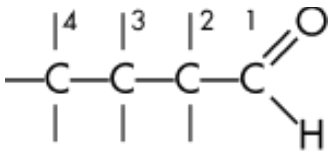
Inoltre, è da notare che il gruppo C=O è molto polare a causa della differenza di elettronegatività tra C ed O, come di seguito mostrato:



Secondo la nomenclatura IUPAC si ha:

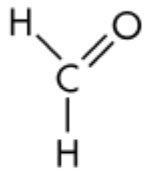
– il nome delle aldeidi è ottenuto cambiando il suffisso **–o** dell'alcano corrispondente (da cui formalmente essa può essere considerata derivata) in **–ale**;

– nel caso di aldeidi sostituite, la posizione del gruppo sostituente o dei gruppi sostituenti si indica con dei numeri che indicano l'atomo o gli atomi di carbonio coinvolti nella sostituzione (il carbonio 1 è quello appartenente al gruppo funzionale aldeidico):

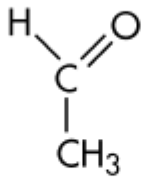


– il nome dei chetoni è ottenuto cambiando il suffisso **–o** dell'alcano corrispondente in **–one**; quando è necessario procedere alla numerazione, essa è fatta in maniera tale da indicare la posizione del carbonio del gruppo carbonilico con il numero più basso.

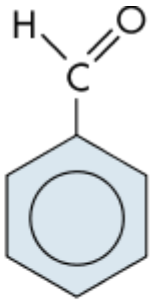
Diamo qualche esempio di composti indicandoli sia con i nomi IUPAC sia con i nomi d'uso (tra parentesi) quando essi sono utilizzati:



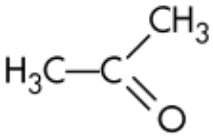
metanale
(aldeide formica,
formaldeide)



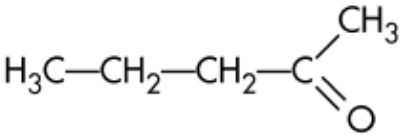
etanale
(aldeide acetica,
acetaldeide)



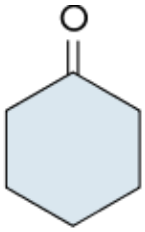
benzenale
(aldeide benzoica,
benzaldeide)



propanone
(acetone)



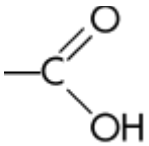
2–pentanone



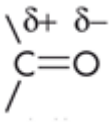
cicloesanone

20.3.3 Acidi ed esteri

Gli acidi sono composti caratterizzati dalla presenza nella loro struttura di un gruppo funzionale acido, –COOH, detto **carbossile**:



Questo gruppo è formato dal gruppo funzionale carbonilico

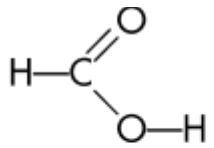


e dal gruppo –OH e, come per le aldeidi, può trovarsi solo all'estremità della catena.

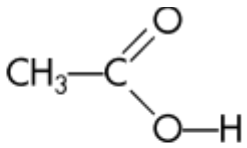
La presenza del gruppo –COOH attribuisce alle molecole un carattere notevolmente acido ed i composti che lo contengono sono chiamati **acidi carbossilici**. Essi sono acidi deboli ed in acqua danno luogo al seguente equilibrio acido–base:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

R rappresenta sia radicali alifatici sia aromatici e $R–COO^-$ la base coniugata dell'acido R–COOH.
La nomenclatura IUPAC segue le seguenti regole: si sostituisce il suffisso **–o** del corrispondente alcano con **–oico** e si premette la parola **acido**. I nomi d'uso (tra parentesi) ricordano la provenienza di questi composti. I più semplici acidi sono i seguenti:



acido metanoico
(acido formico)

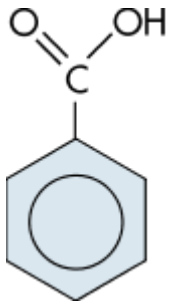


acido etanoico
(acido acetico)

L'acido formalmente derivato dal n–pentano ha la seguente formula:

$$\text{è } \Delta H^\circ = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

e si chiama acido pentanoico.
Per quanto riguarda i composti aromatici, l'acido più semplice si chiama **acido benzoico** e si può considerare formalmente derivato dal benzene:



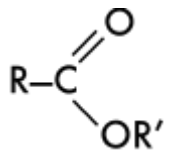
Le proprietà acide si manifestano in modo simile a quanto avviene per gli acidi inorganici. Quindi possono essere scritte reazioni acido–base di questo tipo:

$$\underset{\substack{\text{Acido}\\1}}{HA} + \underset{\substack{\text{Base}\\2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Acido}\\\text{coniugato 2}}}{BH^+} + \underset{\substack{\text{Base}\\\text{coniugata 1}}}{A^-}$$

Lo ione $R–COO^-$ si chiama **carbossilato**, secondo la nomenclatura IUPAC; lo ione $HCOO^-$ si chiama **metanoato** ma spesso è denominato come **formiato** che è il suo nome d'uso. In modo simile lo ione CH_3COO^- è chiamato comunemente **acetato** invece che **etanoato** che è il suo nome IUPAC.
Caratteristica degli acidi organici è la reazione con gli alcooli, esemplificata di seguito dalla reazione tra acido acetico e metanolo:

$$CH_3COOH + HO–CH_3 \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Questa reazione si chiama **reazione di esterificazione** ed il prodotto è detto **estere**. Nel caso specifico, il composto CH_3COOCH_3 si chiama **acetato di metile** (etanoato di metile).
In generale gli esteri hanno la formula generale:

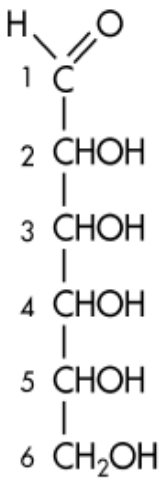


dove R ed R' sono gruppi alifatici o aromatici, ed in particolare R' è quello proveniente dall'alcool.
Il nome degli esteri, secondo la IUPAC, si ottiene trasformando il suffisso **–oico** dell'acido in **–oato** e indicando l'alcool di provenienza con il nome del radicale relativo.
Così, per esempio, $CH_3COOC_6H_5$ si chiama **etanoato di fenile** (acetato di fenile).

20.3.4 Carboidrati

Queste sostanze fanno parte di una classe molto vasta di composti, comprendente gli zuccheri, gli amidi, la cellulosa, le gomme, le pectine ed i loro derivati. I carboidrati, insieme ai grassi, che sono esteri ottenuti dalla reazione degli acidi carbossilici con gli alcooli, ed alle proteine, che sono formate dall'insieme di molti amminoacidi (composti che possiedono nella loro molecola il gruppo funzionale amminico, di cui si parlerà nel Paragrafo 20.3.5, e quello acido), sono i componenti essenziali dell'alimentazione. In questo paragrafo daremo solo alcune informazioni essenziali poiché di essi si parlerà più diffusamente nel capitolo successivo dedicato alla Biochimica.
In base alla classificazione dei composti organici riportata nei paragrafi precedenti, i carboidrati possono essere formalmente considerati **aldeidi o chetoni poliossidrilati**.
Il nome "carboidrati", cioè idrati di carbonio, si deve al fatto che la loro formula generica può essere scritta $C_n(H_2O)_m$: per esempio nel caso del glucosio, $C_6H_{12}O_6$, la formula è $C_6(H_2O)_6$.

I carboidrati si possono classificare in monosaccaridi, disaccaridi e polisaccaridi.
I **monosaccaridi** (conosciuti come **zuccheri semplici**) costituiscono le unità base dei carboidrati. Essi non possono essere trasformati in composti più semplici per reazione con acqua. Esempi sono il glucosio, il fruttosio ed il galattosio.
I **disaccaridi** sono **dimeri** dei monosaccaridi e possono essere trasformati in questi con opportune reazioni. Esempi sono il saccarosio ed il lattosio.
I **polisaccaridi** sono carboidrati polimerici che possono essere trasformati con opportune reazioni fino a disaccaridi e infine a monosaccaridi. Esempi sono la cellulosa e l'amido.
Tutti i carboidrati sono generalmente indicati con i loro nomi d'uso. Gli zuccheri (mono e disaccaridi) sono generalmente conosciuti con i nomi d'uso che terminano con il suffisso **–oso**. Quando nella molecola è presente la funzione aldeidica essi sono chiamati **aldosi**, quando invece è presente la funzione chetonica sono chiamati **chetosi**. Anche il numero di atomi di C, di cui lo zucchero è formato, è spesso indicato alla fine del nome con un suffisso derivante dal greco. Un **chetoesoso** è quindi uno zucchero a sei atomi di C avente la funzione chetonica, mentre un **aldoesoso** è uno zucchero sempre a sei atomi di C ma la cui molecola contiene la funzione aldeidica. Le molecole degli zuccheri danno luogo al fenomeno della stereoisomeria (vedi Inserto 20.2).
Per capire ciò prendiamo come esempio la molecola di glucosio. Dall'analisi chimica, dalla determinazione del suo peso molecolare e da alcune reazioni particolari a cui essa dà luogo, si può dedurre che la formula di questo composto è la seguente:



Come si vede, gli atomi di carbonio 2, 3, 4 e 5 sono asimmetrici e pertanto il numero di stereoisomeri del glucosio è $2^4 = 16$ (vedi Inserto 20.2).

Di questi sedici stereoisomeri, i più importanti sono tre aldoesosi (glucosio, mannosio e galattosio) mentre il chetoesoso più importante è il fruttosio. Il glucosio è **destrogiro**, il fruttosio è **levogiro**. In generale, gli zuccheri che si comportano come il glucosio sono detti **destrosi**, mentre quelli che si comportano come il fruttosio sono detti **levulosi**.

Il glucosio è uno dei composti organici più abbondanti in natura ed è il monosaccaride biologicamente più importante poiché è una delle principali fonti di energia delle cellule.

L'ossidazione del glucosio all'interno della cellula avviene attraverso una serie complessa di reazioni che conducono alla formazione di CO_2 ed H_2O con emissione di energia, come di seguito mostrato:

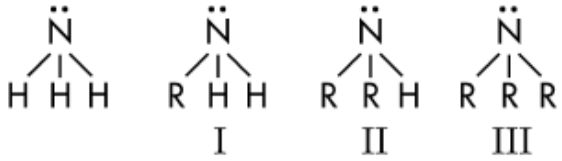
$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta H = -2813\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

Il glucosio, inoltre, è sintetizzato dalle piante a partire da CO_2 ed H_2O in un processo opposto alla sua ossidazione. In tale processo, che è chiamato **sintesi clorofilliana**, l'energia necessaria è fornita dal sole sotto forma di energia luminosa. Si può notare che la reazione globale è endotermica ed è opposta rispetto alla precedente:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \qquad \Delta H = 2813\ kJ \bullet mol^{-1}$$

20.3.5 Ammine e ammidi

Le ammine sono composti che possono essere considerati formalmente derivati dall'ammoniaca, come di seguito mostrato:



R rappresenta gruppi alifatici o aromatici non necessariamente uguali tra loro.

Nelle ammine, come nell'ammoniaca, l'atomo di azoto è ibridizzato sp^3 (vedi Capitolo 5)

I legami N–R sono dovuti pertanto alla sovrapposizione di un orbitale sp^3 dell'azoto con un orbitale atomico di un atomo di carbonio appartenente al radicale R.

Si possono avere tre tipi di ammine a secondo il numero di atomi di idrogeno sostituiti formalmente da radicali R nella molecola di ammoniaca:

– il tipo I si chiama **ammina primaria**;

– il tipo II si chiama **ammina secondaria**;

– il tipo III si chiama **ammina terziaria**.

Per quanto riguarda la nomenclatura IUPAC, le ammine sono denominate indicando in ordine alfabetico i radicali legati all'atomo di azoto. Ad esempio, il composto, $CH_3CH_2NH_2$ è un'ammina primaria che prende il nome di **etilammina**; il composto $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2CH_3$ è un'ammina terziaria che prende il nome di **dietilpropilammina**.

Per molte ammine è utilizzato il nome d'uso; ad esempio la fenilammina, $C_6H_5NH_2$, è conosciuta come **anilina**. Le ammine sono composti con proprietà basiche come l'ammoniaca, ma in genere le alchilammine (ammine che hanno come sostituenti gruppi alchilici) sono basi più forti dell'ammoniaca.

La metilammina, ad esempio, in acqua dà luogo alla seguente reazione:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

con $K_b = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ (l'ammoniaca ha $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

Le arilammine (ammine che hanno come sostituenti gruppi aromatici) sono meno basiche dell'ammoniaca.

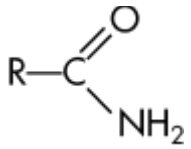
Per l'anilina, ad esempio, si può scrivere il seguente equilibrio acido–base in acqua:

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

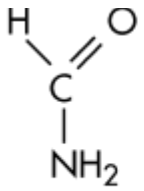
la cui $K_b = 4{,}26 \cdot 10^{-10}$.

Le **ammidi** sono composti che possono essere considerati derivati degli acidi carbossilici per sostituzione del gruppo –OH

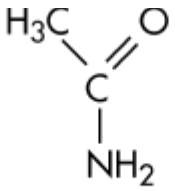
con un gruppo $-NH_2$. Quindi le ammidi sono caratterizzate da questo gruppo:



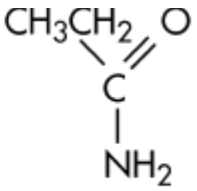
Esistono altri tipi di ammidi, dette **ammidi N–sostituite**, che si ottengono per sostituzione degli atomi di idrogeno del gruppo $-NH_2$ con uno o due radicali alifatici o aromatici.
Il nome comune delle ammidi si ottiene dal nome comune dell'acido di provenienza sostituendo il suffisso –ico con ammide. Così, ad esempio, si ha:



formammide

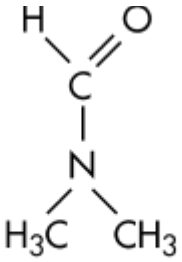


acetammide



propionammide

Secondo la nomenclatura IUPAC, invece, si deve usare il nome dell'acido sostituendo il suffisso –oico con ammide. Le molecole di sopra si chiamano quindi : metanammide, etanammide, propanammide.
Infine, un esempio di ammide N–sostituita chiamata con la nomenclatura d'uso è riportato sotto:



N,N–dimetilformammide

Bisogna considerare che sono stati descritti solo alcuni dei numerosissimi composti organici. Esistono molti composti con più di un gruppo funzionale o contenenti fosforo, zolfo ed altri elementi diversi da C e H. Gli Esempi 20.3, 20.4 e 20.5 riportano alcuni esempi di composti descritti in questo capitolo.

ESEMPIO 20.3

Classificare e determinare il nome IUPAC dei seguenti alcooli, scritti con la formula razionale:

a) $CH_3CH_2CH_2OH$;

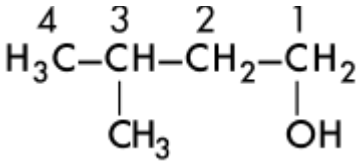
b) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$;

c) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$.

a) Si deduce dalla formula che si tratta di un alcool primario. Avendo il composto quattro atomi di C, l'alcool è uno degli isomeri del butanolo. Ricordando le regole di numerazione IUPAC, questo composto è indicato come **1–butanolo**;

b) in base ad un ragionamento simile, questo composto è chiamato **2–butanolo**, che è un alcool secondario;

c) anche questo è un alcool primario come il primo; ricordando le regole di numerazione IUPAC, la formula di struttura può essere scritta come segue:

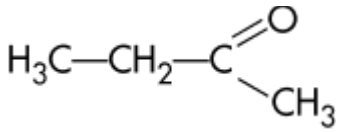


e quindi il composto è chiamato **3–metil, 1–butanolo**. Bisogna notare che il nome 2–metil, 4–butanolo non è corretto perché si attribuirebbe alla posizione del gruppo –OH un numero più alto.

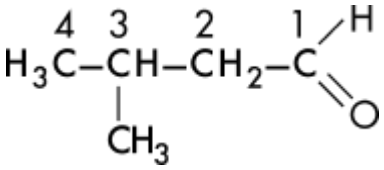
ESEMPIO 20.4

Classificare ciascuno dei seguenti composti ed indicarne il nome IUPAC:
a) $C_6H_5OC_2H_5$;
b) $C_2H_5COCH_3$,
c) CH_3COOCH_3;
d) $(C_6H_5)_3N$;
e) $CH_3CH(CH_3)CH_2CHO$.

a) Si tratta di un etere e ricordando i nomi dei gruppi si può indicare il nome del composto: **etilfeniletere**;
b) questa molecola si può scrivere come segue:



e quindi il composto è il **butanone**;
c) si tratta di un estere e precisamente l'estere metilico dell'acido acetico. Il suo nome d'uso è **acetato di metile**;
d) si tratta di un'ammina terziaria (R_3N) e quindi il nome è **trifenilammina**;
e) questa molecola è un'aldeide e la sua formula di struttura con l'indicazione della numerazione degli atomi di carbonio è la seguente:

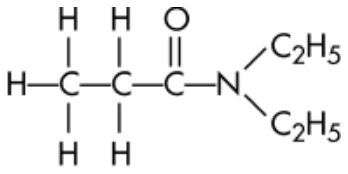


il nome è quindi **3–metilbutanale**.

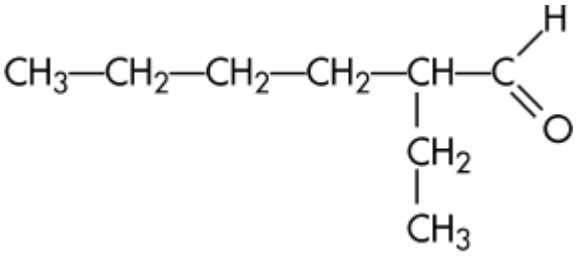
ESEMPIO 20.5

Classificare i seguenti composti e darne i nomi IUPAC:
a) $CH_3CH_2CON(C_2H_5)_2$;
b) $CH_3NHC_6H_5$;

c) $CH_3(CH_2)_6COONa$;
d) $CH_3CH_2CH(CHO)(CH_2)_3CH_3$.
a) Dalla formula si deduce che si tratta di un'ammide N–sostituita. Si può scrivere la seguente struttura completa:



e quindi il composto può essere chiamato **N,N–dietilpropanammide**;
b) questo composto è un'ammina secondaria e, poiché i sostituenti sono il $-C_6H_5$ ed il $-CH_3$, il nome IUPAC è **fenilmetilammina**;
c) questo composto è il sale dell'acido ottanoico e quindi il sale è l'**ottanoato di sodio**;
d) dalla formula si capisce che si tratta di un'aldeide. La formula di struttura completa può essere così scritta:



e quindi il composto è: **2–etilesanale**.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

20.4 Il petrolio

Il petrolio è una miscela naturale di composti organici, in maggioranza idrocarburi. È presente anche una piccola frazione (la cui entità è variabile a seconda del giacimento) di derivati di questi ultimi contenenti ossigeno, azoto e zolfo. Per una sua utilizzazione pratica è necessario sottoporre il petrolio a diversi processi, il più importante dei quali è la distillazione, che porta a varie frazioni che si identificano a secondo del loro punto di ebollizione (Tabella 20.3). Le frazioni più importanti sono quelle leggere, non solo perché esse sono usate come combustibili (gas di città, gas propano, gas butano, benzina ecc.), ma anche perché possono costituire la base di partenza per la sintesi di molti composti organici.

Per un migliore sfruttamento del petrolio, le frazioni pesanti sono trattate in presenza di catalizzatori negli impianti petrolchimici per ottenere molecole più corte da molecole a catena lunga con un processo detto **"cracking catalitico"**.

La qualità della benzina utilizzata nei motori degli autoveicoli dipende dal cosiddetto **numero di ottano**. Questo parametro misura il potere antidetonante di un carburante, cioè la gradualità della sua combustione nel motore senza la comparsa del fenomeno della detonazione.[1] Tra gli idrocarburi che costituiscono la frazione di petrolio generalmente conosciuta come benzina, quello che presenta le migliori proprietà di combustione è un isomero dell'ottano, cioè il 2,2,4–trimetilpentano o **isoottano**. Ad esso si attribuisce arbitrariamente numero di ottano 100. Al contrario, l'idrocarburo

che presenta le peggiori proprietà di combustione è il **n–eptano**, e ad esso si attribuisce numero di ottano 0.
Ad esempio, una benzina con un numero di ottano 96 ha le stesse proprietà di detonazione di una miscela che contiene 96% di 2,2,4–trimetilpentano e 4% di n–eptano, sebbene la sua composizione reale generalmente non corrisponda a queste percentuali a causa della presenza di altri idrocarburi. Le miscele ricche di idrocarburi a catena ramificata e in cicloalcani sono quelle per cui il fenomeno della detonazione è minore.
Il numero di ottano di una benzina aumenta per aggiunta di sostanze antidetonanti, come ad esempio il **tetraetilpiombo**, $Pb(C_2H_5)_4$, un composto organo–metallico nel quale il piombo è legato debolmente a quattro gruppi etile che, liberati, accelerano e rendono più regolare la combustione.
Però il progressivo uso nelle marmitte catalitiche degli autoveicoli di catalizzatori per l'abbattimento degli inquinanti atmosferici presenti nei gas di scarico (vedi Inserto 14.4), ha portato alla sostituzione del tetraetilpiombo con idrocarburi aromatici (la cui aggiunta può provocare un aumento del numero di ottano oltre il valore 100) poiché i catalizzatori perdono la loro attività (si avvelenano) a causa della presenza di piombo. Inoltre l'emissione di composti volatili di piombo nell'atmosfera è nocivo alla salute.

TABELLA 20.3 Frazioni del petrolio

Frazione	Composizione	Temperatura di ebollizione (°C)
Gas naturale	C_1–C_4	<20
Gas di petrolio liquefacibile (GPL)	C_3–C_6	20–60
Benzine	C_4–C_{12}	40–200
Cherosene	C_{10}–C_{16}	175–275
Oli Diesel	C_{15}–C_{20}	250–400
Oli lubrificanti	C_{18}–C_{22}	>300
Paraffine	C_{23}–C_{30}	p. fusione 50–60
Asfalto		Liquido viscoso
Coke		Solido

La presenza di idrocarburi aromatici invece di tetraetilpiombo nelle benzine cosiddette verdi comporta dei vantaggi solo se la marmitta catalitica dell'autoveicolo è perfettamente funzionante. Bisogna infatti ricordare che i catalizzatori usati hanno un funzionamento ottimale a temperature piuttosto elevate che vengono raggiunte solo dopo un certo tempo. Studi recenti hanno osservato che per percorrenze brevi si ha un rilascio significativo di idrocarburi aromatici volatili incombusti nell'ambiente esterno, e ciò potrebbe essere altrettanto dannoso del rilascio di composti di piombo.

[1] La detonazione si ha quando, invece della progressiva combustione della miscela, si produce un'esplosione anticipata (battito di testa) che porta ad una perdita di potenza rispetto al movimento del pistone. Questo fenomeno è accompagnat

o da un rumore caratteristico.

L'eliminazione dei componenti nocivi dal petrolio è condotta mediante l'applicazione di vari processi che utilizzano catalizzatori molto specifici. Un importante esempio di questi è il processo di **idrodesolforazione** per eliminare lo zolfo (un altro veleno per i catalizzatori delle marmitte catalitiche) ed eventuali composti azotati.

20.5 I polimeri

I polimeri sono composti formati dall'unione di piccole unità denominate **monomeri**. Essi sono in genere composti organici e sono costituiti da lunghe catene. Molti dei monomeri conosciuti sono alcheni (o loro derivati). Ad esempio, l'etene, C_2H_4, polimerizza formando catene con 1000 o più atomi di carbonio in presenza di **catalizzatori denominati Ziegler–Natta** che sono costituiti da miscele di trialchilalluminio, AlR_3 (dove l'atomo di Al è unito a tre gruppi alchilici), e tetracloruro di titanio, $TiCl_4$:

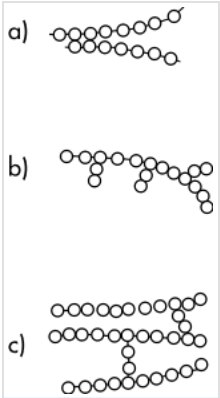


FIGURA 20.11 Rappresentazione schematica di strutture molecolari di polimeri: a) lineare; b) ramificata; c) reticolata.

$$n\,CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{cat} -(CH_2-CH_2)_n-$$

Non tutte le catene formate hanno la stessa lunghezza (cioè lo stesso numero di monomeri $-CH_2-CH_2-$), però in tutti i casi il numero di monomeri è molto alto.

La ramificazione e la reticolazione delle catene può dare origine ai diversi tipi di polimeri mostrati in Figura 20.11. Questi ultimi mostrano delle notevoli differenze in alcune proprietà, come ad esempio la densità (i **polimeri ramificati** o **reticolati** sono meno densi di quelli lineari poiché le loro molecole hanno minore tendenza ad impacchettarsi). Inoltre, la presenza di gruppi laterali nelle catene (ad esempio gruppi metile, $-CH_3$, nella polimerizzazione del propene, $CH_2{=}CHCH_3$) dà luogo a variazioni di densità, di rigidità, di resistenza all'aggressione chimica, ecc.

I polimeri formati da un solo tipo di monomero (l'etene nel caso visto sopra) prendono il nome di **omopolimeri**, mentre quando si ha la presenza di due o più tipi di monomeri nella stessa catena, si parla di **copolimeri**. In quest'ultimo caso, a secondo di come sono disposti i vari monomeri, si hanno le strutture indicate in Figura 20.12.

Un polimero molto utilizzato a causa della sua grande inerzia chimica è il **teflon.** Esso si ottiene per polimerizzazione del tetrafluoroetene, $CF_2=CF_2$, non ha alcuna tendenza a reagire con basi, con acidi concentrati o con ossidanti forti ed è insolubile nei più comuni solventi organici.

Oltre ai polimeri artificiali esistono anche polimeri naturali. Il **caucciù** si ottiene a partire dal lattice dell'albero *Hevea brasiliensis*. Il lattice è un liquido viscoso che contiene in sospensione piccole particelle di caucciù. L'unità monomerica del caucciù, conosciuta come cis 1,4–isoprene, ha la seguente formula:

$$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$$

Il caucciù è un **elastomero**, cioè un polimero che può deformarsi applicando una forza, ritornando alla forma originaria quando la forza non è più applicata. L'isomero trans del caucciù non è un elastomero ed è conosciuto con il nome di **guttaperca.**

La sostituzione del gruppo metile nel caucciù con un atomo di cloro porta ad un polimero detto **neoprene**. La presenza dell'atomo di cloro aumenta la resistenza al calore, alla luce ed

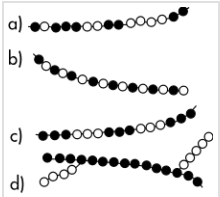


FIGURA 20.12 Rappresentazione schematica di monomeri in copolimeri: a) disposizione casuale; b) disposizione alternata; c) disposizione a

blocco; d) disposizione di inserzione. Un cerchio bianco rappresenta un monomero di un tipo ed un cerchio nero un monomero di un altro tipo.

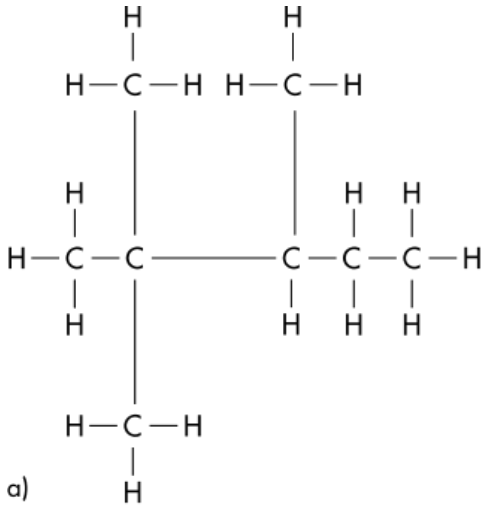
all'attacco da parte dell'ossigeno, dell'ozono, dei solventi organici e degli oli. Il neoprene è utilizzato per la fabbricazione di mute per immersione e per il ricoprimento di fili, di cavi, ecc.

Per riscaldamento del caucciù si ottiene un fluido appiccicoso. Per eliminare questo problema si ricorre ad un processo chiamato **vulcanizzazione** che fu scoperto da C. Goodyear nel 1839 e che consiste nel riscaldare il caucciù in presenza di zolfo a 140°C. Questo trattamento, che comporta la rottura del doppio legame carbonio–carbonio e la formazione di ponti di zolfo tra le catene, conferisce al prodotto una maggiore rigidità necessaria per molte applicazioni (ad esempio per la costruzione di copertoni per autoveicoli).

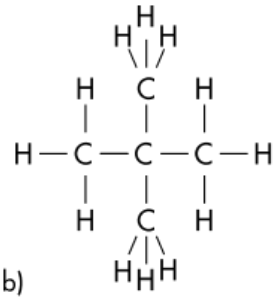
- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

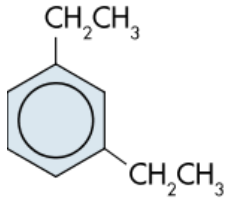
20.1 Determinare i nomi IUPAC dei seguenti composti, scritti con le formule di struttura complete ed abbreviate:



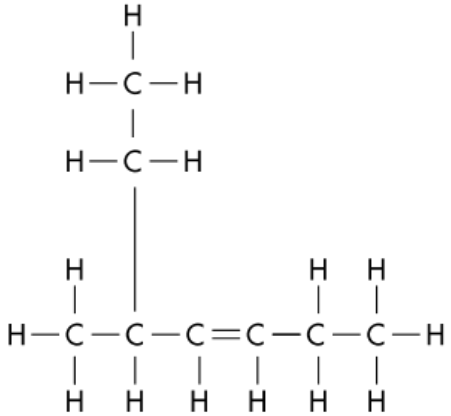
a) $CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$



b) $C(CH_3)_4$



c) $C_6H_4(C_2H_5)_2$



d) $CH_3CH(C_2H_5)CH{=}CHCH_2CH_3$

20.2 Scrivere le formule complete ed abbreviate degli isomeri del C_6H_{14}.

20.3 Scrivere le formule di struttura complete dei seguenti composti:

a) 2–metil, 3–esene;

b) 2,3–dimetil, 2–butene;

c) 5–etil, 3–ottino; d) etilbenzene.

20.4 Scrivere le formule di struttura dei seguenti isomeri:

a) cis 1,2–dicloro etene;

b) trans 1,2–dicloro etene.

20.5 Descrivere la formula di struttura del composto 1–butene e descrivere quali orbitali formano i vari legami C–C e C–H.

20.6 Classificare e indicare con il nome IUPAC i seguenti alcooli, scritti con le formule di struttura abbreviate:

a) $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$;

b) $(CH_3CH_2)_2CHOH$;

c) $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$.

20.7 Scrivere le formule di struttura complete ed abbreviate dei seguenti alcooli:

a) 2,3–dimetil, 1–butanolo;

b) 2–cloro, 1–esanolo;

c) 1,2–dicloro, 3–pentanolo.

20.8 Individuare i seguenti composti, scritti con le formule abbreviate, e darne i nomi IUPAC:

a) $CH_3CH_2CH(CHO)(CH_2)_3CH_3$;

b) $CH_3(CH_2)_3COCH_2CH_3$;

c) $CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2$;

d) $CH_3OCH(CH_3)_3$.

20.9 Individuare i seguenti composti, scritti con le formule di struttura abbreviate, e dare i nomi IUPAC e d'uso per quelli per i quali questa nomenclatura è utilizzata:

a) CH_3COONH_4;

b) $CH_3(CH_2)_3CONH_2$;

c) $C_6H_5COCH_3$;

d) $CH_3COOC_2H_5$.

20.10 Individuare i seguenti composti, scritti con le formule di struttura abbreviate, e dare i nomi IUPAC e d'uso per quelli per i quali questa nomenclatura è utilizzata:

a) $(CH_3)_2CHNH_2$;

b) $C_6H_5CO(CH_2)_2CH_3$;

c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$;

d) $(CH_3)_2CHCOCH_3$.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

21 Cenni di biochimica

Introduzione

La Chimica Biologica, di cui in questo capitolo saranno presentati solo gli aspetti fondamentali, si interessa delle trasformazioni chimiche che avvengono negli organismi viventi. I concetti studiati nei precedenti capitoli sono utili per comprendere queste trasformazioni che spesso coinvolgono specie e meccanismi di reazione molto complessi.

Ogni organismo vivente, sia del regno animale che di quello vegetale, è costituito da un insieme di unità strutturali chiamate **cellule**. Una cellula è un sistema complesso all'interno del quale sono presenti un certo numero di **organuli,** che sono delle "strutture" con determinate funzioni necessarie alla vita, come ad esempio la riproduzione, la comunicazione, il metabolismo, la mutazione.

In questo capitolo, oltre ad illustrare brevemente come è composta una cellula nelle sue parti principali, parleremo dei composti di interesse biologico, cioè delle sostanze necessarie per l'espletamento di alcune funzioni cellulari, e prenderemo anche in considerazione alcune reazioni chimiche che avvengono tra essi.

Bisogna inoltre notare che negli organismi viventi sono presenti 30 **elementi essenziali** che svolgono funzioni

importanti nei processi biologici alla base della vita. I più abbondanti tra questi sono l'idrogeno, il carbonio, l'azoto e l'ossigeno, anche se il sodio, il magnesio, il calcio, il potassio, il cloro ed il fosforo sono pure presenti in quantità significative. Infine, alcuni elementi della prima serie di transizione, come ad esempio lo zinco, nonostante siano presenti in tracce, sono molto importanti nelle reazioni che coinvolgono molecole di interesse biologico, ma il loro meccanismo di azione non è completamente conosciuto.

21.1 La cellula: cenni sulla struttura e sulle funzioni principali

Come già detto nell'Introduzione, tutti i processi biologici che avvengono nel mondo vegetale ed animale si svolgono per mezzo della **cellula** che può essere considerata la più piccola entità discreta ed autosufficiente (esistono organismi unicellulari) che sta alla base della vita.

Esistono due tipi diversi di cellula: la cellula **procariotica** e quella **eucariotica**. La prima è caratteristica dei batteri e non possiede un nucleo ben definito; la seconda possiede invece quasi sempre un nucleo (talvolta esso manca, come nei globuli rossi maturi, e talvolta sono presenti più nuclei, come ad esempio nelle fibre muscolari) ed è caratteristica della maggior parte dei sistemi vegetali ed animali.

Nonostante le diverse cellule possano differire molto una dall'altra, esse possiedono delle caratteristiche comuni. In Figura 21.1 si può osservare lo schema di una cellula eucariotica.
Osservando questa figura si può notare che:

– la cellula è delimitata da una pellicola chiamata **membrana cellulare** o plasmatica, che ha la funzione di tenerla separata dalle altre cellule e dall'ambiente regolando gli scambi con l'esterno attraverso vari processi come la diffusione, il trasporto passivo e attivo e l'osmosi (Capitolo 13). Negli organismi animali, questa membrana ha uno spessore di circa 100 Å ed ha una struttura a "sandwich", formata cioè da un doppio strato di lipidi in cui sono inserite molecole proteiche (sulla natura dei lipidi e delle proteine vedi in seguito); la struttura del doppio strato è abbastanza fluida poiché le molecole lipidiche e proteiche possono muoversi all'interno di esso formando configurazioni diverse ("modello a mosaico fluido");

– dentro la membrana cellulare si trova il **nucleo** che generalmente ha una forma tondeggiante e che svolge la funzione di trasmettere le informazioni genetiche, cioè le caratteristiche della cellula di appartenenza, attraverso la molecola di DNA (in seguito si parlerà delle caratteristiche chimiche del DNA).

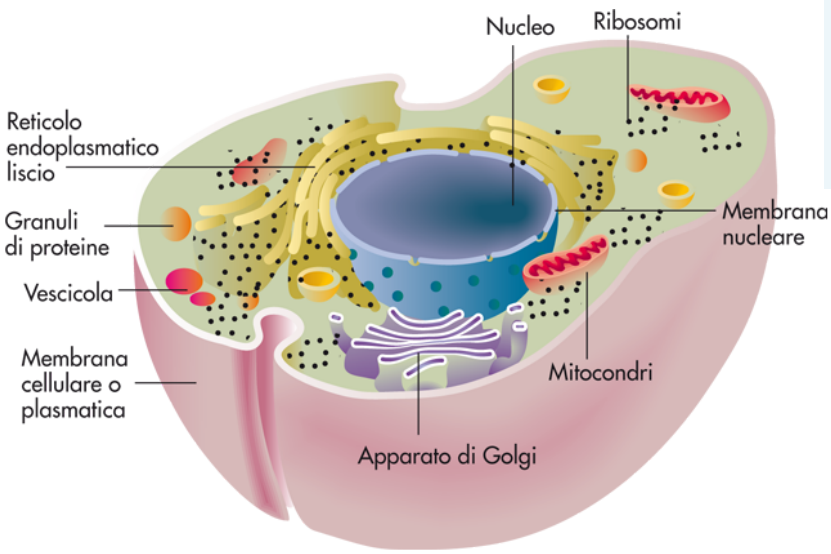


FIGURA 21.1 Schema di cellula eucariotica.

Inoltre il nucleo esercita una continua influenza sulle attività svolte dalla cellula. Esso è racchiuso da una doppia **membrana nucleare**, che è formata da un doppio strato di proteine traforato da numerosissime aperture (pori nucleari) attraverso cui le informazioni passano al citoplasma (vedi sotto). All'interno del nucleo si trovano il **nucleolo** e la **cromatina**, che è costituita da una massa di sottilissimi filamenti;

– tra il nucleo e la membrana cellulare vi è il **citoplasma** costituito da una soluzione densa (**citosol**) e da numerosissimi organuli circondati a loro volta da membrane;

– altre parti importanti della cellula sono i **vacuoli,** che contengono acqua e soluti (ioni inorganici, acidi organici ecc.), ed il **citoscheletro** costituito da una rete di filamenti che intersecano la cellula. Quest'ultimo costituisce una struttura di sostegno che si modifica e si sposta a secondo delle attività cellulari e permette alla cellula stessa di muoversi.

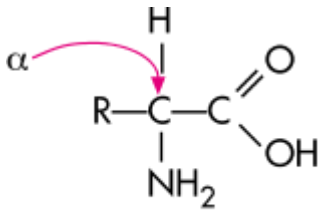
I principali organuli sono:

i) il **reticolo endoplasmatico**, che è un sistema di membrane con un aspetto simile ad un labirinto e con un alto sviluppo superficiale. In alcune zone della sua superficie aderiscono i **ribosomi** che sono la sede della sintesi proteica. Essi sono formati da proteine e da molecole di RNA (vedi in seguito circa la natura chimica del RNA) e si trovano anche in alcune parti del citosol;
ii) l'**apparato o complesso di Golgi**, che è composto da una serie di vescicole nelle quali si trovano le proteine sintetizzate dai ribosomi;
iii) i **mitocondri,** che sono i siti delle reazioni chimiche che forniscono alla cellula energia sotto forma di ATP (in seguito si parlerà delle caratteristiche chimiche dell'ATP) e che sono

particolarmente numerosi nel tessuto muscolare dove vi è maggior richiesta di energia;
iv) i **lisosomi**, che sono più piccoli dei mitocondri ed hanno la funzione di degradare vari tipi di molecole complesse e di eliminare parti anatomiche non più funzionanti.
Da quanto è stato detto si può notare che alcune funzioni svolte dai vari organuli sono tra di loro contrastanti; per esempo, i ribosomi assistono nelle reazioni di sintesi, mentre i lisosomi svolgono un ruolo nelle reazioni di demolizione. Però, la presenza delle membrane, che fisicamente separano i vari organuli, permette una sorta di "concertazione" tra le varie funzioni cellulari che vengono tutte regolate dal nucleo.
Pur essendo la cellula una entità piccola (un essere umano è costituito da circa $1{,}0 \cdot 10^{13}$ cellule), le sue dimensioni sono molto più grandi di quelle di un atomo. Approssimando la forma della cellula ad una sfera, il suo raggio risulta circa $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm, mentre quello di un atomo è circa $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm.
Dopo avere illustrato le caratteristiche principali della cellula, esaminiamo la natura chimica delle principali sostanze che prendono parte alle varie attività cellulari.

21.2 Gli amminoacidi e le proteine

Gli amminoacidi sono composti che contengono sia il gruppo amminico $-NH_2$ che il gruppo carbossilico $-COOH$; se questi gruppi sono legati ad atomi di carbonio adiacenti, questi composti si chiamano α–amminoacidi poiché il C vicino al carbossile, che è quello a cui è legato il gruppo NH_2 si indica con la letera greca α, come è mostrato dal seguente schema:

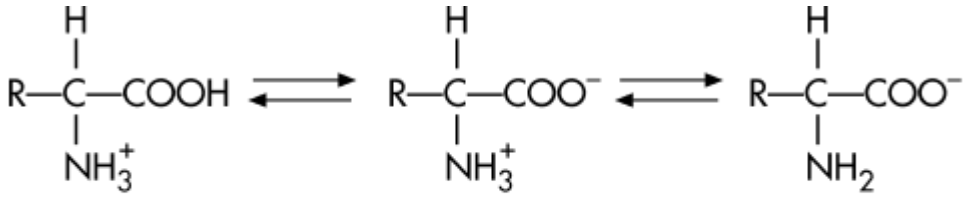


α–amminoacido

dove R può essere H, $-CH_3$ o un sostituente di maggiore complessità.

Bisogna notare che, se R è diverso da H, il carbonio α è "**asimmetrico**" e pertanto la molecola si può presentare in due forme otticamente attive (Capitolo 20, Inserto 20.2).

Il gruppo basico $-NH_2$ ed il gruppo acido $-COOH$, presenti in tutti gli amminoacidi, possono esistere anche sotto forma di $-NH_3^+$ e $-COO^-$, a seconda del pH dell'ambiente, come è mostrato nel seguente schema:



pH fortemente acido pH ≅ 7,0 pH fortemente basico

In ambiente acido l'ammino gruppo degli amminoacidi è protonato ($-NH_3^+$), in ambiente alcalino il gruppo carbossilico cede un protone ($-COO^-$) e, in un ambiente vicino alla neutralità, in dipendenza dei sostituenti, avvengono entrambe le reazioni. Il pH al quale l'amminoacido dà luogo ad un formale trasferimento del protone dal gruppo COOH al gruppo NH_2 si chiama **punto isoelettrico**. Ciò significa che gli amminoacidi, dal punto di vista acido–base, sono sostanze anfolite il cui comportamento è stato già illustrato (Capitolo 16).

ESEMPIO 21.1

Dire in quale ambiente (acido, basico o neutro) l'amminoacido glicina, $H_2N—CH_2—COOH$, è presente nelle seguenti forme:

a) $^+H_3N—CH_2—COOH$;

b) $H_2N—CH_2—COO^-$;

c) $^+H_3N—CH_2—COO^-$.

Indichiamo la glicina come HA.

La forma a), utilizzando lo stesso simbolismo, può essere scritta come H_2A^+ ed è evidente che può esistere solo in soluzione fortemente acida, dove avviene la seguente reazione:

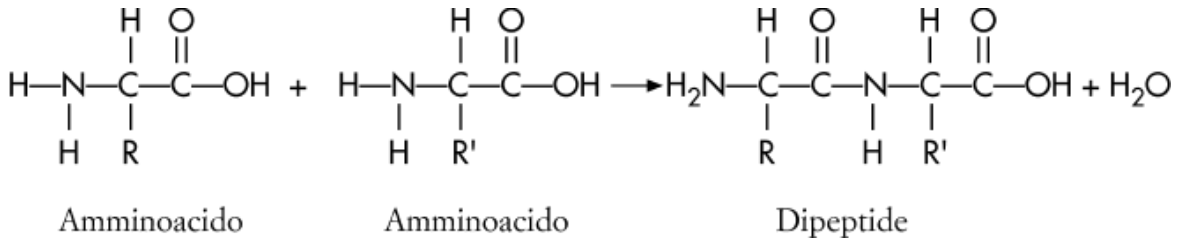
$$K_{ps} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

La forma b), che può essere scritta come A^-, è presente solo in ambiente fortemente basico, dove avviene la seguente reazione:

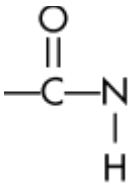
$$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$$

Infine la forma c), che può essere indicata come HA, è presente in ambiente circa neutro.

Due molecole di amminoacido reagiscono tra di loro attraverso il gruppo basico $-NH_2$ ed il gruppo acido –COOH, come è mostrato nella seguente reazione:



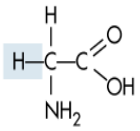
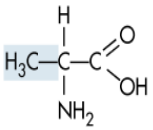
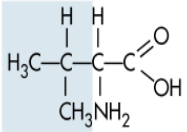
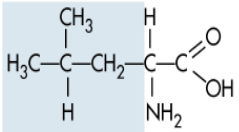
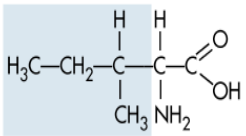
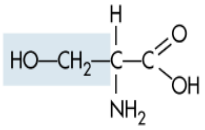
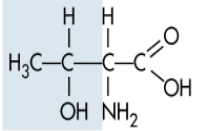
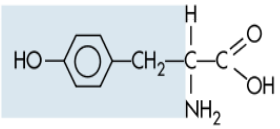
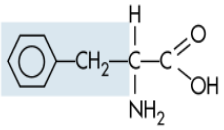
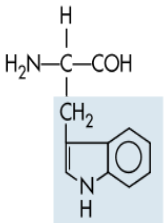
dove i gruppi sostituenti R e R' possono essere uguali o diversi.
Il prodotto ottenuto dalla combinazione di due amminoacidi è una ammide e si chiama **dipeptide**. Se nella reazione sono coinvolti tre amminoacidi si ottiene un **tripeptide**, se reagiscono molti amminoacidi si ottiene un **polipeptide**.
Il legame –NHCO– presente nei peptidi viene spesso indicato come **legame peptidico** ed è schematizzato come segue:



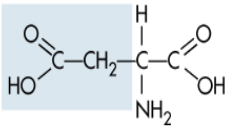
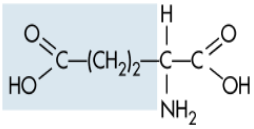
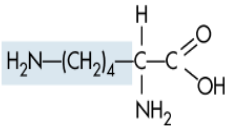
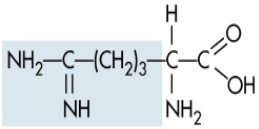
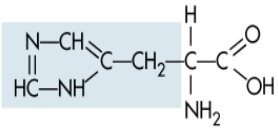
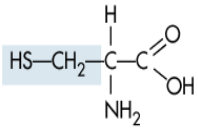
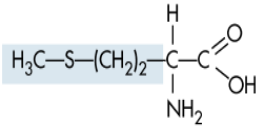
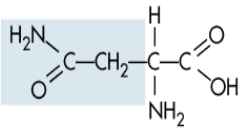
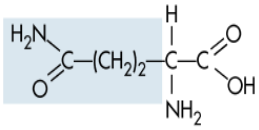
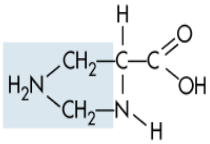
I polipeptidi con pesi molecolari che vanno approssimativamente da 6000 a più di 1.000.000 di uma si chiamano **proteine**.

Nelle proteine sono stati individuati 20 amminoacidi diversi disposti in varie sequenze. Essi sono riportati nella Tabella 21.1 ed alcuni di essi sono chiamati **amminoacidi essenziali** poiché non sono sintetizzabili da altre sostanze elementari ed è quindi necessario somministrarli agli organismi viventi durante la loro crescita.

TABELLA 21.1 Elenco dei 20 amminoacidi trovati nelle proteine, classificati secondo le caratteristiche

Caratteristica della catena laterale (Gruppo R)	Struttura chimica	Amminoacido	Simbolo
Gruppo alifatico, non polare		Glicina	Gly
		Alanina	Ala
		Valina*	Val
		Leucina*	Leu
		Isoleucina*	Ileu
Gruppo alcoolico, alifatico e aromatico		Serina	Ser
		Treonina*	Thr
		Tirosina	Tyr
Gruppo aromatico		Fenilalanina*	Phe
		Triptofano*	Try

del gruppo R

Caratteristica della catena laterale (Gruppo R)	Struttura chimica	Amminoacido	Simbolo
Gruppo carbossile (Acido)		Aspartico	Asp
		Glutammico	Glu
Base amminica (Basico)		Lisina*	Lys
		Arginina*	Arg
		Istidina*	His
Gruppo contenente zolfo		Cisteina	Cys
		Metionina*	Met
Gruppo carbossammidico		Asparagina	Asn
		Glutammina	Gln
Gruppo imminico		Prolina	Pro

* Amminoacido essenziale

Anche se il numero degli amminoacidi non è molto grande, il numero di proteine che da essi si può formare è elevatissimo (e la loro classificazione non semplice) poiché numerosissime sono le combinazioni possibili e le interazioni tra i vari gruppi R presenti nella loro struttura.
Una prima grossolana classificazione suddivide le proteine in **globulari e fibrose** a secondo che esse siano solubili o insolubili in acqua. Generalmente, però, viene utilizzato un tipo di classificazione che studia la costituzione delle proteine con gradi di approfondimento sempre maggiori. Inizialmente si cerca di stabilire la cosiddetta struttura **primaria** che individua il tipo e la sequenza degli amminoacidi della catena. Consideriamo per esempio due polipeptidi, l'**ossitocina** e la **vasopressina**, poiché un esempio fatto con due proteine risulterebbe di difficile comprensione a causa del grande numero di amminoacidi che le costituiscono.
L'ossitocina e la vasopressina sono formate da 9 amminoacidi, di cui 7 sono presenti in entrambe le sostanze e si trovano con la stessa sequenza, mentre gli altri 2 sono diversi. Se si vuole classificare i due polipeptidi soltanto in base alla loro struttura primaria, basta scrivere gli amminoacidi che li costituiscono con la sequenza che presentano in ciascuno dei composti e osservare le differenze.
Nel caso dell'ossitocina si ha la seguente sequenza: cisteina (cys) – tirosina (tyr) – **isoleucina (ile)** – glutammina (gln) – asparagina (asn) – cisteina (cys) – prolina (pro) – **leucina (leu)** – glicina (gly), mentre nel caso della vasopressina si hanno gli stessi amminoacidi nella stessa sequenza ad eccezione della

isoleucina e della leucina che sono sostituiti rispettivamente dalla **fenilalanina** (phe) e dall'**arginina** (arg).
La vasopressina sarà quindi costituita dalla seguente sequenza di amminoacidi: cisteina (cys) – tirosina (tyr) – **fenilalanina** (phe) – glutammina (gln) – asparagina (asn) – cisteina (cys) – prolina (pro) – **arginina** (arg) – glicina (gly).
Sebbene le due sostanze presentino una struttura primaria simile, esse esplicano funzioni molto diverse: l'ossitocina stimola le contrazioni dell'utero e la secrezione del latte mentre la vasopressina provoca un innalzamento della pressione del sangue ed è regolatrice delle funzioni renali.
Oltre al modo in cui i vari amminoacidi sono legati l'uno all'altro per formare le catene polipeptidiche o proteiche, è importante conoscere la loro disposizione spaziale, cioè la cosiddetta **struttura secondaria**.
È stato mostrato che le molecole si dispongono dando luogo essenzialmente a due tipi di configurazioni spaziali: l'α–**elica** e la **struttura** β. La prima configurazione consiste in una catena polipeptidica avvolta ad elica intorno ad un asse: legami a ponte di idrogeno si stabiliscono tra gli amminoacidi della catena. Questa disposizione è tipica delle proteine fibrose che costituiscono, ad esempio, i capelli, la pelle e le piume. La struttura di un'α–**elica** è rappresentata in Figura 21.2.

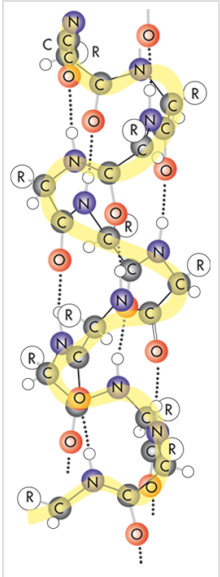
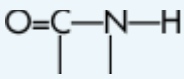


FIGURA 21.2 Esempio di struttura secondaria ad α–elica in cui sono presenti legami ad idrogeno tra gruppi



appartenenti alla stessa catena proteica.

La **struttura** β si ha, invece, quando i legami ad idrogeno si instaurano tra catene polipeptidiche diverse producendo una disposizione simile ad un insieme stratiforme di fogli. Un tale tipo di struttura viene osservato nelle proteine fibrose che costituiscono, ad esempio, la seta. La Figura 21.3 illustra l'esempio della seta.

Bisogna però notare che spesso nelle proteine si trovano sia zone con struttura ad α–elica sia zone con struttura β.

Un ulteriore livello di approfondimento della conoscenza della struttura delle proteine si ha quando si determina la cosiddetta **struttura quaternaria**.

Un ulteriore livello di approfondimento nella classificazione delle proteine consiste nell'individuazione della loro cosiddetta **struttura terziaria**.

Essa fa riferimento alla disposizione tridimensionale complessiva reale della proteina nella quale possono coesistere regioni in cui sono presenti strutture ad α–elica, regioni aventi struttura β e regioni prive di queste particolari caratteristiche.

Le varie regioni, però, sono tenute assieme da interazioni di varia natura (la loro conoscenza implica la conoscenza della struttura ternaria) che dipendono in buona misura dalla struttura primaria e secondaria.

La Figura 21.4 mostra schematicamente una struttura ternaria nella quale vari tipi di interazione si stabiliscono tra due polipeptidi aventi strutture entrambi di tipo α–elica. In realtà i polipeptidi possono avere qualsiasi tipo di disposizione e solo alcune delle interazioni mostrate in figura possono essere presenti.

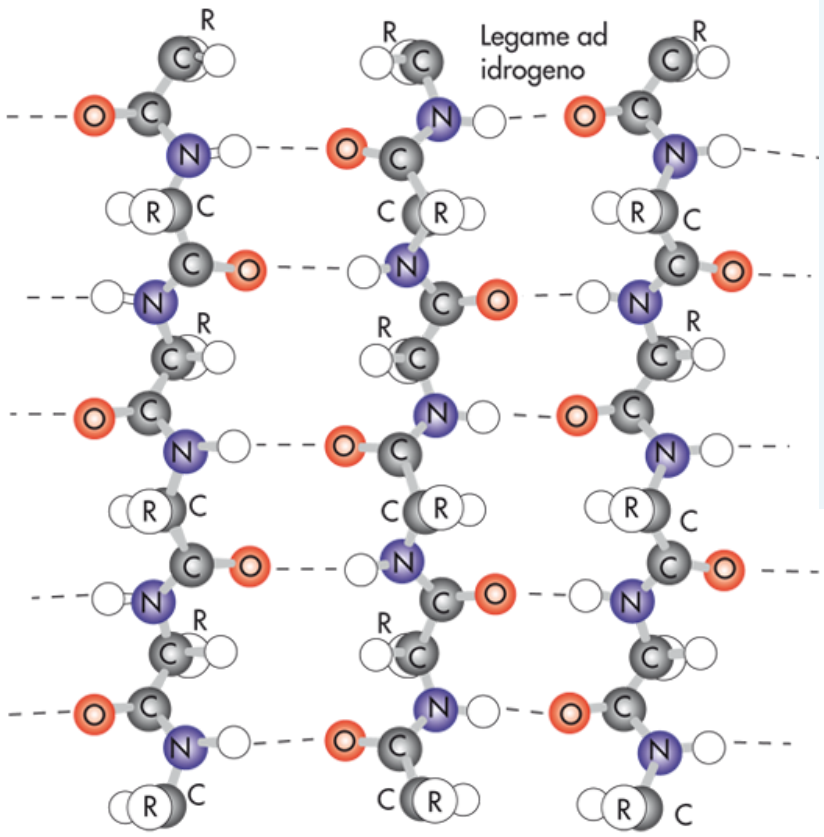


FIGURA 21.3 Esempio di struttura secondaria β nel caso della seta in cui sono presenti legami ad idrogeno tra catene proteiche diverse.

Dalla Figura 21.4 si può notare che possono essere presenti legami ad idrogeno, interazioni di tipo ionico, forze di van der Waals ed interazioni ancora più deboli tra gruppi apolari, come ad esempio quelle tra due anelli benzenici.

Questa struttura è posseduta solo da alcune proteine, come ad esempio l'**emoglobina** (proteina globulare), formate da due o più catene polipeptidiche legate in un modo particolare. È stato mostrato che l'emoglobina è formata da quattro catene polipeptidiche a due a due uguali e ripiegate su se stesse. Esse, inoltre, sono legate attraverso delle particolari interazioni che rendono tale struttura unica come si vede in Figura 21.5. L'emoglobina ha la proprietà di interagire con l'ossigeno molecolare e di cederlo ad altri substrati fisiologici. Una delle

principali funzioni cui essa assolve nel corpo umano è quella di assumere ossigeno dai polmoni e di cederlo ai vari tessuti. Questa caratteristica è dovuta alla presenza dei cosiddetti gruppi **eme** (particolari composti organici a cui è legato un atomo di ferro) che possono legare l'ossigeno molecolare.
Ognuna delle moltissime proteine esistenti svolge determinate funzioni: l'emoglobina, come è stato detto, trasporta ossigeno dai polmoni ai vari tessuti, la miosina ed altre proteine specifiche fanno contrarre e dilatare i muscoli e trasformano mediante essi energia chimica in lavoro, la mioglobina agisce nel processo di accumulo dell'ossigeno nei muscoli.
Piccole differenze strutturali determinano differenze sostanziali nel comportamento biochimico delle proteine.

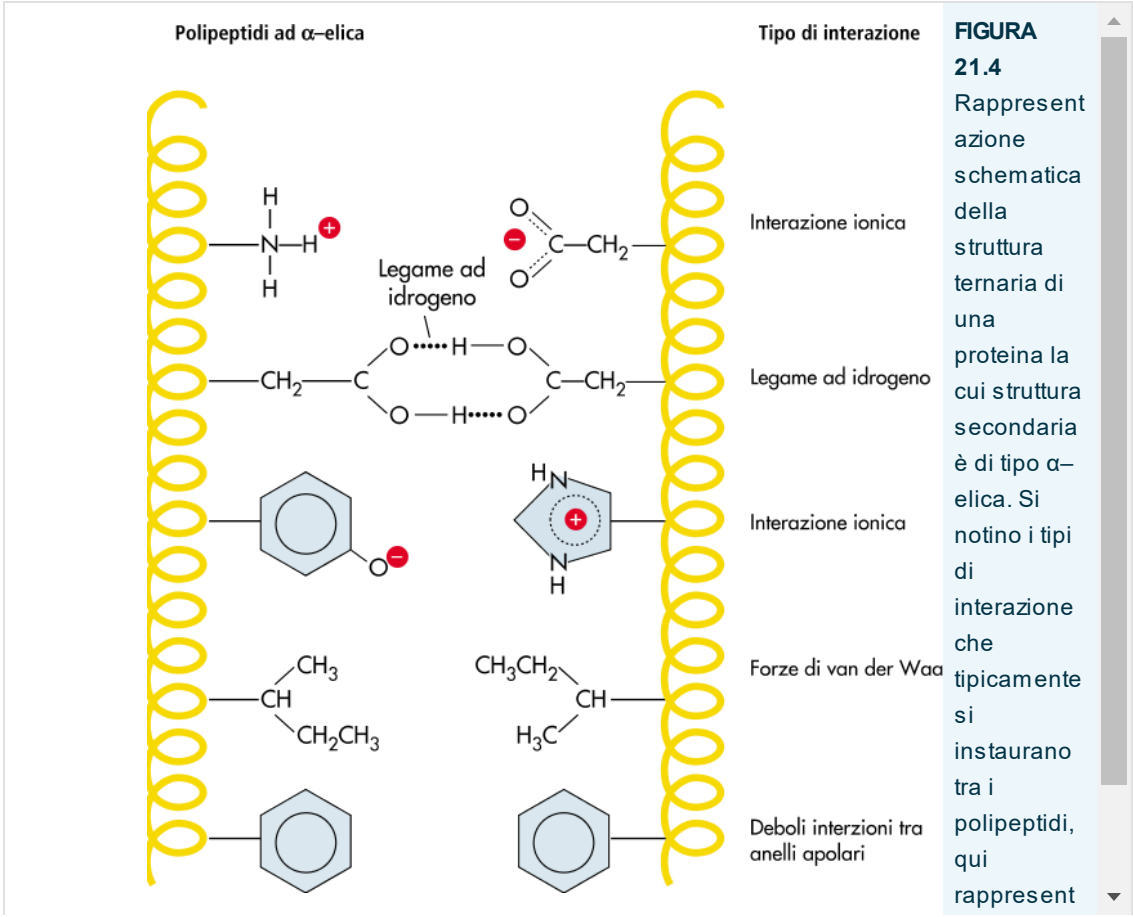


FIGURA 21.4 Rappresentazione schematica della struttura ternaria di una proteina la cui struttura secondaria è di tipo α–elica. Si notino i tipi di interazione che tipicamente si instaurano tra i polipeptidi, qui rappresent

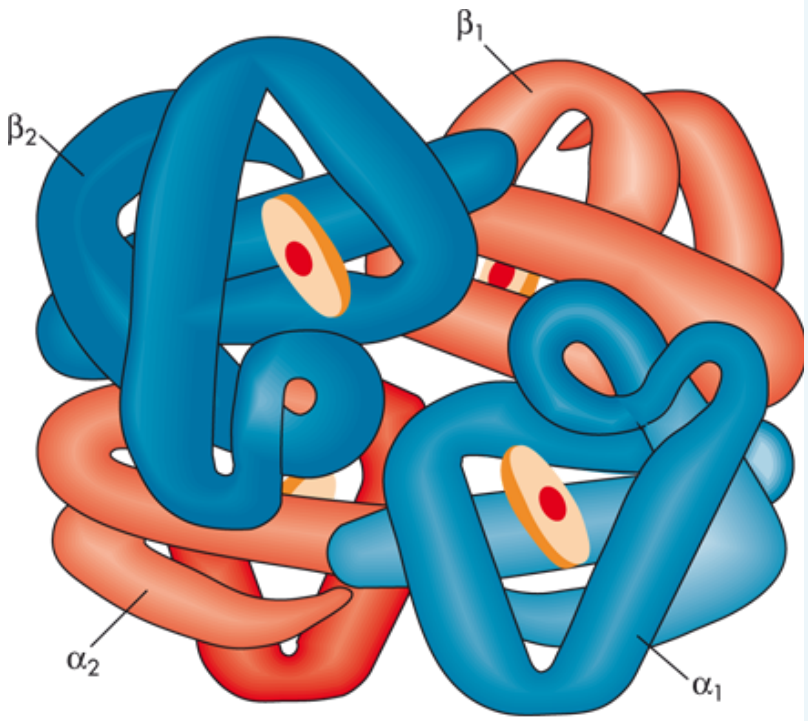


FIGURA 21.5 Rappresentazione schematica dell'emoglobina adulta in cui ognuna delle quattro catene proteiche (indicate come α_1, α_2, β_1 e β_2) è ripiegata in modo da formare una sola unità

Un'altra classe di molecole organiche di natura peptidica sono gli **enzimi**. Queste molecole sovraintendono a quasi tutte le reazioni chimiche che avvengono negli organismi viventi, e fungono da veri e propri catalizzatori. Di questi composti e del loro meccanismo d'azione parleremo nel prossimo paragrafo.

- Personalizzazioni

21.3 Gli enzimi

Gli enzimi sono costituiti da grosse molecole proteiche molto voluminose. Essi svolgono un'azione catalitica (Capitolo 14) che è di gran lunga più rilevante rispetto a quella dei tradizionali catalizzatori industriali sia per quanto riguarda l'**efficienza** (capacità di far avvenire una reazione con velocità più alta di quella osservata in assenza del catalizzatore) sia per quanto riguarda la **specificità** (capacità di interagire solo con una certa sostanza).

I meccanismi dell'azione catalitica sono svariati e sono specifici per ogni sistema **enzima–substrato**, dove per **substrato** si intende la sostanza che viene trasformata dall'enzima.

Un modello utile per capire il meccanismo di funzionamento degli enzimi e la loro specificità è quello chiamato **serratura–chiave**. Nella Figura 21.6 l'enzima viene schematicamente rappresentato come una "serratura" ed il "substrato" come una "chiave". Si vede che l'enzima "serratura" contenente **il sito attivo** (insieme di raggruppamenti atomici con un orientamento particolare) è capace di reagire con il substrato "chiave" formando un intermedio enzima–substrato grazie alla complementarità tra la molecola di substrato ed il sito attivo.

Una volta formato un intermedio "enzima–substrato", si verificano i seguenti stadi:

(i) il substrato viene trasformato con grande efficienza;

(ii) dopo la trasformazione del substrato, il prodotto della reazione viene rilasciato nell'ambiente;

(iii) l'enzima svolge di nuovo il ruolo di catalizzatore utilizzando il sito attivo lasciato libero dopo gli stadi (i) e (ii).

Bisogna notare che l'interazione enzima–substrato non deve essere né troppo debole né troppo forte poiché nel primo caso il substrato non si trasformerebbe nel(i) prodotto(i) e nel secondo caso esso rimarrebbe irreversibilmente legato all'enzima avvelenandolo.

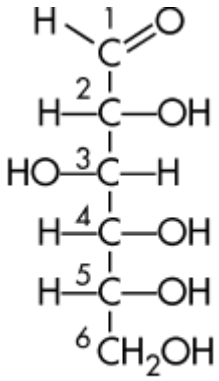
FIGURA 21.6 Rappresentazione schematica del meccanismo "serratura–chiave" per

La notevole efficienza delle reazioni enzimatiche dipende dalla natura dell'interazione enzima–substrato, che è specifica da caso a caso ed i cui dettagli spesso non sono ben conosciuti.
Secondo un modello più recente, la presenza del substrato induce nell'enzima modificazioni tali da renderlo adatto alla formazione dell'intermedio "enzima-substrato"; questo modello viene denominato modello di adattamento indotto.

21.4 I carboidrati

Nel Capitolo 20 abbiamo riportato alcune caratteristiche essenziali dei carboidrati. In questo paragrafo approfondiremo la conoscenza di queste sostanze chiamate anche **glucidi** o **zuccheri** e metteremo in risalto la loro importanza da un punto di vista biologico.

Abbiamo visto che i carboidrati sono **aldeidi** o **chetoni poliossidrilati** ed essi vengono chiamati **aldosi** se contengono la funzione aldeidica e **chetosi** se contengono la funzione chetonica. Il più importante carboidrato con sei atomi di C contenente la funzione aldeidica (aldoesoso) è il **glucosio**. Per tale composto la formula di struttura lineare in cui gli atomi di C sono numerati è la seguente:

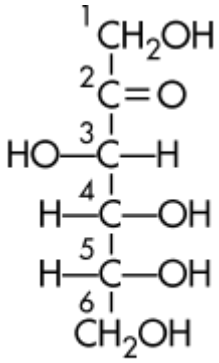


Glucosio

Come si può notare sono presenti quattro atomi di C asimmetrici (dal 2 al 5) e pertanto esistono 16 (2^4) isomeri ottici.

Il glucosio si trova normalmente in natura nella forma destrogira (D–glucosio).

Un altro carboidrato importante è il **fruttosio,** che è un chetoesoso, e a cui si può attribuire la seguente formula lineare:



Fruttosio

Le strutture lineari a catena aperta non spiegano però molte proprietà chimiche del glucosio e del fruttosio. In realtà il D–glucosio esiste in soluzione anche come struttura ciclica in due forme dette α e β, interconvertibili una nell'altra attraverso la struttura a catena aperta. Nella Figura 21.7 si può osservare che le forme α e β, chiamate **anomeri**, differiscono soltanto per la posizione dei gruppi –OH e –H legati al C_1.

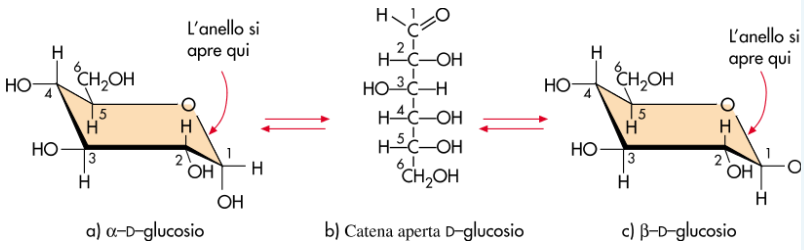
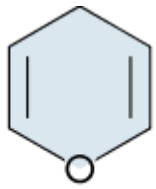


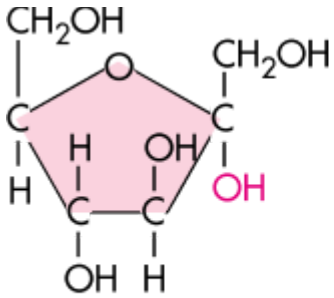
FIGURA 21.7 Forme cicliche ed a catena aperta del D-glucosio

La struttura ciclica del glucosio viene chiamata in generale **semiacetalica** o anche **piranosica** perché ricorda la struttura del pirano (composto ciclico il cui anello, analogamente a quello del glucosio, è formato da 5 atomi di carbonio e da un atomo di ossigeno) mostrato nello schema seguente:

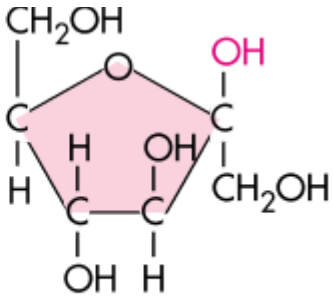


Anello del pirano

Il glucosio nella sua forma ciclica esaatomica viene anche chiamato **glucopiranosio**.
Bisogna notare che si hanno le forme anomeriche α e β per ciascuno degli isomeri del glucosio (D e L). Dal punto di vista biologico, però, i vari isomeri hanno proprietà diverse.
Una situazione analoga al glucosio si ha per il fruttosio. Infatti, il fruttosio può essere descritto sia con una struttura lineare che con una struttura ciclica dando luogo ad un anello pentaatomico formato da 4 atomi di C e da uno di O. Anche per il fruttosio esistono due isomeri α e β, come è mostrato nel seguente schema:

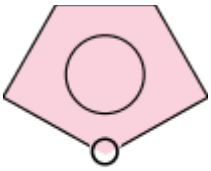


Fruttosio α



Fruttosio β

Queste forme cicliche pentaatomiche si chiamano **furanosiche,** perché esse ricordano la formula del **furano**, riportata di seguito:



Furano

Il fruttosio nella sua forma ciclica pentaatomica viene detto anche **fruttofuranosio**.
Gli zuccheri monosaccaridi sono costituiti da una sola unità monomerica e la loro struttura lineare è in equilibrio con quella ciclica.
Quando due monosaccaridi reagiscono si forma un disaccaride, quando più monosaccaridi reagiscono si hanno i cosidetti **oligosaccaridi**, ed infine l'unione di un numero grandissimo di monosaccaridi dà origine ai **polisaccaridi**.
Tra i disaccaridi più importanti dal punto di vista biologico si ricorda il **saccarosio** ($C_{12}H_{22}O_{11}$), ottenuto per reazione di una molecola di glucopiranosio ed una di fruttofuranosio (Figura 21.8). Questa reazione avviene con eliminazione di una molecola d'acqua e formazione di un legame C–O–C, detto **glucosidico**, presente in tutti i carboidrati formati da due o più monosaccaridi.
Si osservi che le forme cicliche del saccarosio non possono essere in equilibrio con le forme lineari, perché i gruppi carbonilici sono impegnati nel legame glucosidico.
Tra i più noti e importanti polisaccaridi citiamo **l'amido, la cellulosa** ed il **glicogeno**.
Nell'amido sono stati individuati due componenti, l'**amilosio** e l'**amilopectina**, che sono mostrati nelle Figure 21.9 a e 21.9 b.

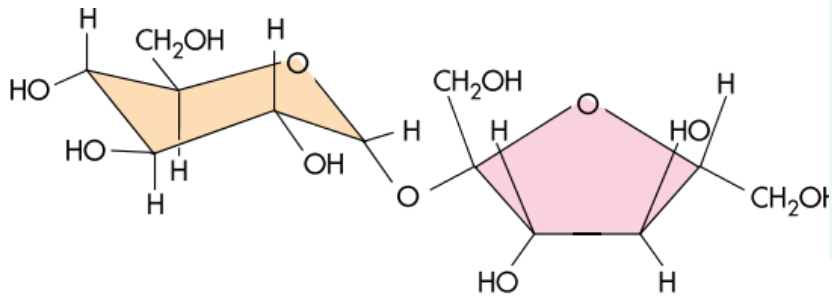


FIGURA 21.8 Rappresentazione schematica del saccarosio.

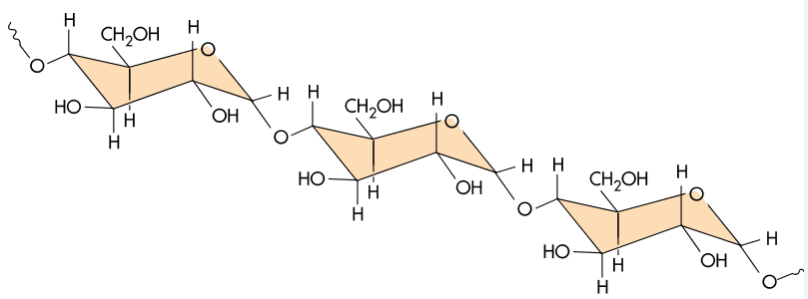


FIGURA 21.9a Rappresentazione schematica del componente amilosio. Questo

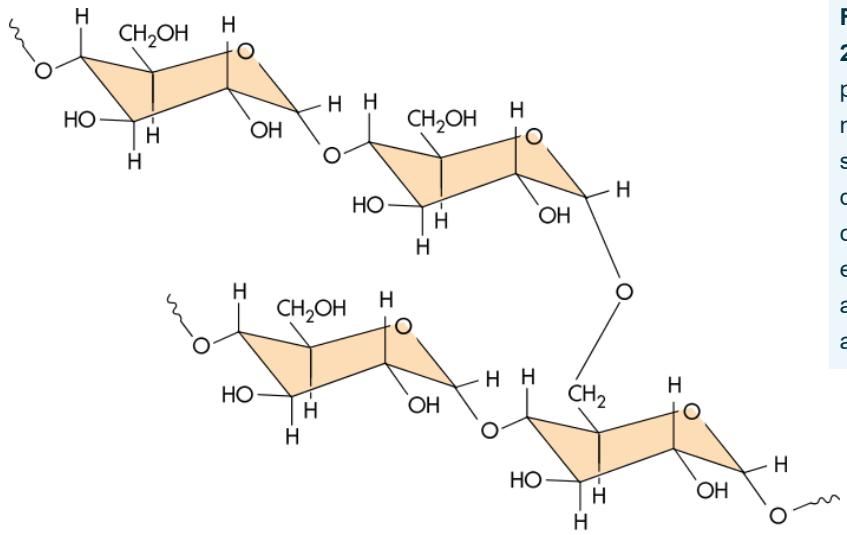


FIGURA 21.9b Rappresentazione schematica del componente amilopectina.

Osservando queste figure si può notare che questi composti sono abbastanza simili, ma l'amilosio ha una struttura non ramificata a differenza dell'amilopectina. È stato anche trovato che l'amilosio ha un peso molecolare di circa 500.000 uma, mentre l'amilopectina di vari milioni di uma.

La cellulosa è un polisaccaride simile all'amido, ma essa è costituita da unità monomeriche di β–D–glucosio, mentre nell'amido le unità monomeriche sono molecole di α–D–glucosio. Il comportamento biologico di questi polisaccaridi è molto diverso, nonostante entrambi siano molto diffusi nel mondo vegetale. L'amido è presente in vari alimenti come ad esempio il grano, le patate ed i legumi, ed è digeribile da parte di tutti gli

animali; la cellulosa, invece, è un componente strutturale delle piante ed è digeribile solo da parte di alcuni animali che hanno nel loro apparato digerente enzimi particolari (è indigeribile, ad esempio, da parte degli esseri umani).

Per quanto riguarda il glicogeno, esso è presente nei muscoli e nel fegato dove viene utilizzato come riserva di energia. La sua struttura è simile a quella dell'amilopectina, ma essa è più densamente ramificata. Infatti, nell'amilopectina la ramificazione si osserva mediamente ogni 20–30 unità di glucosio, mentre nel glicogeno ogni 5–10 unità.

I carboidrati svolgono molte funzioni biologiche importanti (spesso non completamente conosciute) sia come componenti strutturali sia come sostanze adatte ad immagazzinare energia.

Per comprendere il ruolo di certe sostanze che, come i carboidrati, permettono l'esercizio delle funzioni vitali, è necessario ricordare che all'interno di una cellula avvengono numerosissime reazioni chimiche spontanee ($\Delta G_{reazione} < 0$) e non spontanee ($\Delta G_{reazione} > 0$).

Nella cellula esiste un meccanismo, detto di **accoppiamento**, per cui reazioni non spontanee possono avvenire sfruttando l'energia che si sviluppa in reazioni specifiche spontanee. È ovvio che i valori di ΔG di queste ultime devono essere (in valore assoluto) più elevati di quelli delle prime. Questo meccanismo è un esempio di quel fenomeno di "concertazione" di cui abbiamo parlato in precedenza (Paragrafo 21.1), ma il trasferimento energetico tra le varie classi di sostanze e la cellula è molto complesso. Un esempio di reazione chimica che produce energia necessaria alla cellula è la combustione completa del glucosio (vedi Cap. 20, Paragrafo 20.3.4).

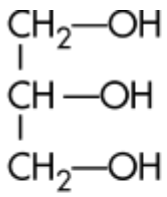
Anche se non è scopo del presente libro descrivere in dettaglio il trasferimento di energia alle cellule dei vari organismi animali, è utile ricordare brevemente che questa funzione viene svolta dalla respirazione mediante la quale si ha glicolisi in anaerobiosi (in assenza di ossigeno) ed il ciclo di Krebs in aerobiosi (in presenza di ossigeno). Bisogna notare che l'energia viene fornita gradualmente nella misura strettamente necessaria alle varie funzioni cellulari.

Un'altra classe di composti coinvolti in questi meccanismi di trasferimento energetico sono i **lipidi**. Inoltre particolare importanza riveste la molecola di ATP di cui parleremo in seguito.

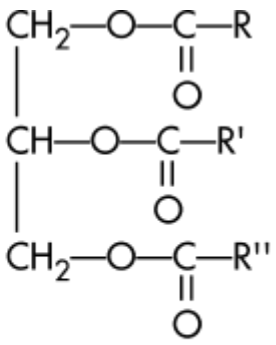
21.5 I lipidi

I **lipidi** sono sostanze classificabili nelle seguenti quattro categorie, a secondo della loro struttura molecolare: **grassi, fosfolipidi, cere e steroidi**. Essi, a differenza delle proteine e dei carboidrati, non sono formati da unità ripetitive, hanno una scarsa solubilità in acqua (e generalmente nei solventi polari) e sono estraibili dalle cellule per mezzo di solventi apolari, come ad esempio etere o benzene.

Gli esteri di acidi carbossilici saturi o insaturi con il polialcool glicerina (glicerolo o, secondo la IUPAC, propantriolo) sono grassi detti **trigliceridi**. Le strutture della glicerina e dei trigliceridi sono le seguenti:



Glicerina o glicerolo o propantriolo



Trigliceride

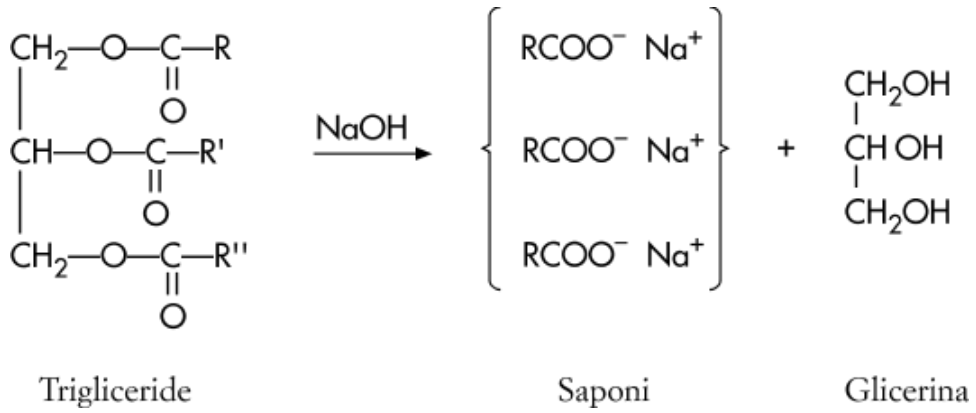
dove R, R', e R'' sono i gruppi alchilici degli acidi (detti **acidi grassi**) da cui derivano i grassi e possono essere tra loro uguali o diversi. Alcuni esempi di acidi grassi sono riportati nella Tabella 21.2.

TABELLA 21.2 Alcuni acidi grassi comuni, loro formula ed origine

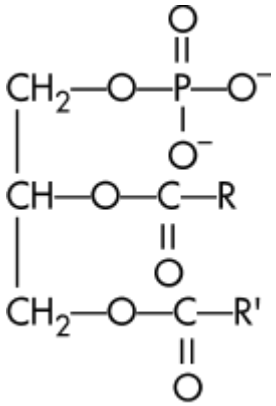
Nome	Formula	Origine
Acidi saturi		
Acido arachidico	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	Olio di arachide
Acido butirrico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Burro
Acido caproico	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Burro
Acido laurico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Olio di noce di cocco
Acido stearico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Grassi animali e vegetali
Acidi non saturi		
Acido oleico	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Olio di mais
Acido linoleico	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Olio di lino
Acido linolenico	$CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_2COOH$	Olio di lino

Se i trigliceridi sono trattati con una soluzione alcalina, per esempio con una soluzione di NaOH o di KOH, si ha una reazione detta di **saponificazione** mediante la quale si producono la glicerina e i sali di sodio o di potassio degli acidi grassi chiamati **saponi**.

Nello schema seguente viene illustrata la reazione di saponificazione.



I saponi presentano una parte anionica polare (testa) che è **idrofila** ed una parte idrocarburica (R, R', R'') apolare (coda) che è **idrofoba**.
Queste sostanze, che presentano un comportamento opposto nei confronti dell'acqua a secondo di quale parte della loro struttura viene considerata, sono chiamate **amfifiliche**.
Una classe di composti simili ai trigliceridi è quella dei **fosfolipidi** in cui un gruppo dell'acido grasso è sostituito con un gruppo fosfato ed R e R' hanno il significato già detto, come si può vedere qui di seguito:



Queste sostanze, come i saponi, sono idrofile nella "testa" (l'anione fosfato) e idrofobe nella "coda" (i gruppi idrocarburici R e R').
I fosfolipidi sono costituenti essenziali delle membrane cellulari. Queste ultime, oltre a svolgere la funzione di separare i vari organuli, permettono l'ingresso al loro interno delle sostanze nutrienti e l'espulsione dei prodotti di rifiuto.
I fosfolipidi sono organizzati in modo che la parte terminale idrofila della molecola è rivolta da entrambi i lati verso la soluzione acquosa, mentre quella idrofoba è rivolta verso il centro

della membrana. Questo comportamento è mostrato schematicamente nella Figura 21.10.

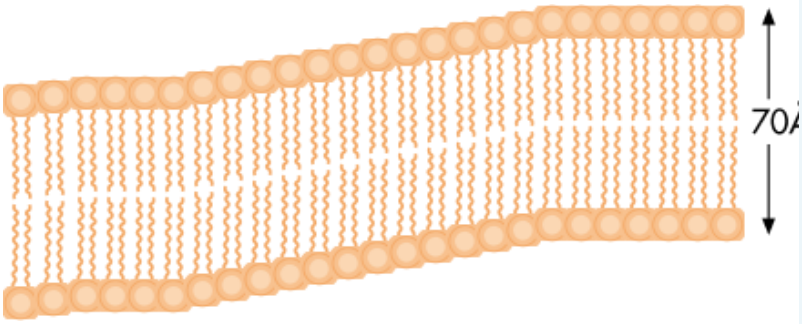
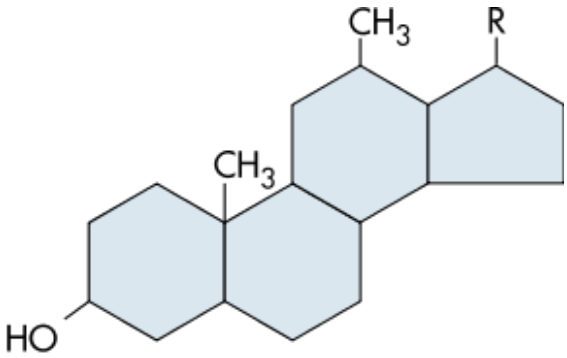


FIGURA 21.10 Rappresentazione schematica della disposizione di un doppio strato

Un'altra classe di lipidi sono le **cere** che da un punto di vista chimico possono essere considerate esteri formati per reazione di un acido carbossilico con un alcool avente un solo ossidrile.
Per esempio, la cosiddetta **cera d'api** è un estere chiamato palmitato di miricile, formato per reazione dell'alcool miricilico ($C_{30}H_{61}OH$) con l'acido palmitico ($CH_3(CH_2)_{14}COOH$), con eliminazione di una molecola d'acqua.
Gli **steroidi** sono classificati nei lipidi pur non avendo nessuna relazione strutturale con le sostanze descritte precedentemente. Tipici steroidi hanno una struttura a quattro anelli, come mostrato nello schema seguente:



Esempi di questa classe di sostanze sono il **colesterolo**, il **cortisone** e gli ormoni sessuali come il **testosterone**, il **progesterone**, l'**estradiolo** e l'**estrone**.
I lipidi, oltre ad essere i costituenti delle membrane cellulari, svolgendo, come detto precedentemente, importanti funzioni nella regolazione dell'accesso e del deflusso delle sostanze nutrienti e di rifiuto, svolgono anche la funzione di immagazzinare energia. Bisogna osservare che il contenuto energetico per unità di massa dei grassi è più elevato di quello dei carboidrati a causa del minore contenuto di ossigeno e del maggiore numero di legami C–H, ricchi di energia (vedi Esempio 21.2), ma la loro degradazione è più lenta.

ESEMPIO 21.2

La combustione del glucosio, $C_6H_{12}O_6$, fornisce 2813 kJ • mol^{-1}, mentre l'acido palmitico, $C_{16}H_{32}O_2$, fornisce 9790 kJ • mol^{-1}. Da questi dati calcolare approssimativamente l'energia emessa per grammo nella combustione dei carboidrati e dei grassi.
Le due reazioni di combustione sono le seguenti:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta H = -2813\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

$$C_{16}H_{32}O_2 + 23\,O_2 \longrightarrow 16\,CO_2 + 16\,H_2O \qquad \Delta H = -9790\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}$$

Il problema si risolve trasformando in kJ • g^{-1} l'energia espressa in kJ • mol^{-1}, sapendo che la mole del glucosio è 179,7 g • mol^{-1} e quella dell'acido palmitico è 256,6 g • mol^{-1}.

$$\text{Per il glucosio} = \frac{2813\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}}{179{,}7\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 15{,}6\ \text{kJ} \bullet \text{g}^{-1} \qquad \text{(energia per grammo)}$$

$$\text{per l'ac. palmitico} = \frac{9790\ \text{kJ} \bullet \text{mol}^{-1}}{256{,}6\ \text{g} \bullet \text{mol}^{-1}} = 38{,}1\ \text{kJ} \bullet \text{g}^{-1} \quad \text{(energia per grammo)}$$

Questi dati indicano che dalla combustione dei lipidi si ottiene circa il doppio di energia rispetto alla combustione dei carboidrati.

Abbiamo brevemente presentato le principali classi di sostanze presenti nella cellula ed alcune loro funzioni. Nel prossimo paragrafo parleremo degli **acidi nucleici**, un'altra classe di sostanze presenti all'interno della cellula. Essi sono coinvolti nella sintesi delle proteine e svolgono la funzione importantissima di trasmettere le informazioni genetiche.

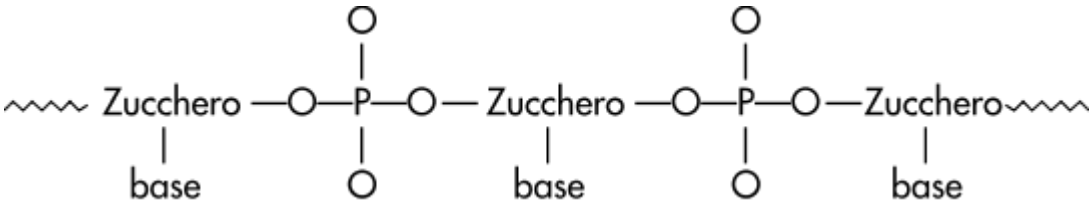
21.6 Gli acidi nucleici

Gli acidi nucleici sono sostanze costituite da catene polimeriche in cui sono presenti:

i) uno zucchero di cinque atomi di carbonio nella forma furanosica;
ii) una base contenente azoto;
iii) una molecola di acido fosforico.

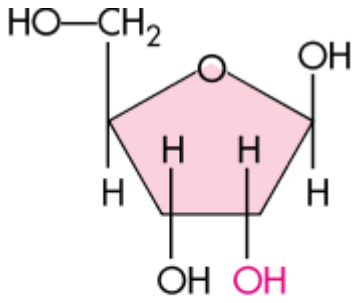
Esempi importanti di acidi nucleici sono l'**acido desossiribonucleico**, detto **DNA** (acronimo dall'inglese **D**eoxyribo **N**ucleic **A**cid), e l'**acido ribonucleico**, detto **RNA** (acronimo dall'inglese **R**ibo **N**ucleic **A**cid), di cui esistono diversi tipi.

Sia nel DNA che nell' RNA abbiamo la seguente sequenza:



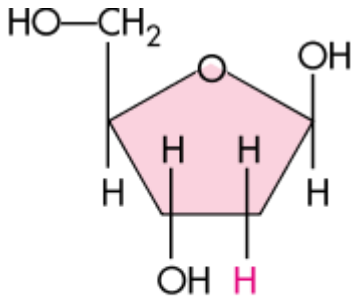
Una delle differenze tra DNA e RNA è la presenza in quest'ultimo del ribosio invece del desossiribosio.

Il **ribosio** è uno zucchero pentoso che nella forma furanosica presenta la seguente formula:



Ribosio
$C_5H_{10}O_5$

Il **desossiribosio** differisce dal ribosio poiché l'atomo di C2 è legato ad un H invece che ad un gruppo OH, come è mostrato qui di seguito:

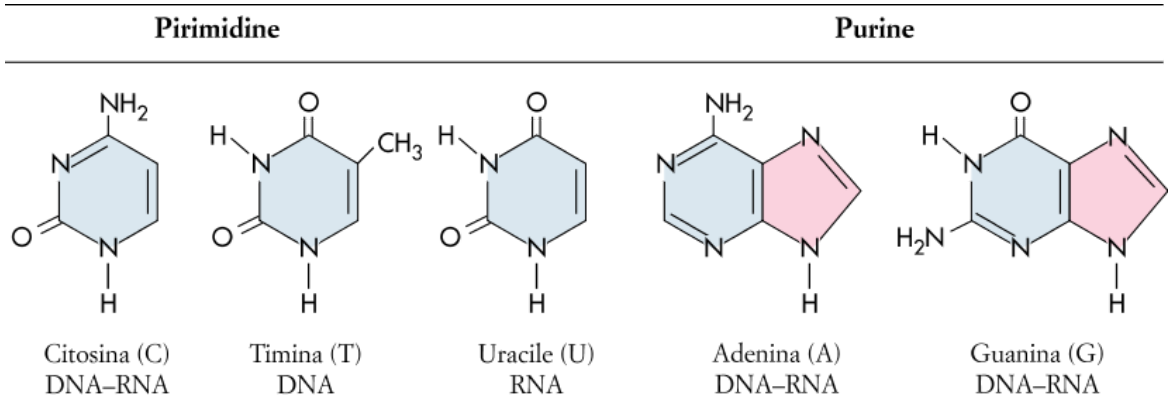


Desossiribosio
$C_5H_{10}O_4$

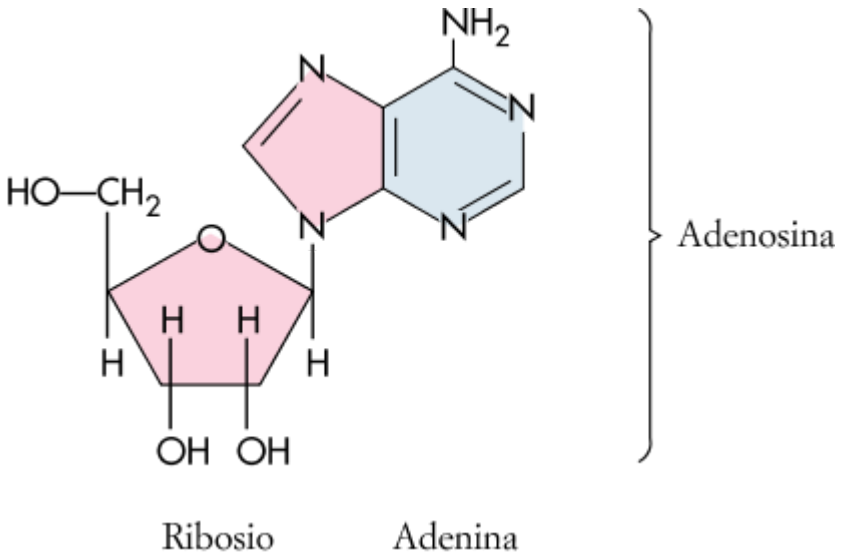
Inoltre, le basi azotate trovate nel DNA sono: l'**adenina,** la **guanina,** la **citosina** e la **timina;** nell'RNA troviamo le prime tre basi e l'**uracile** invece della timina**.**

Queste basi appartengono alla famiglia dei **composti eterociclici**, che sono composti la cui struttura principale è costituita da un anello penta– o esaatomico (o da entrambi) di atomi di carbonio e da uno o più atomi diversi. Questi ultimi vengono chiamati generalmente eteroatomi, da cui deriva il nome della famiglia.

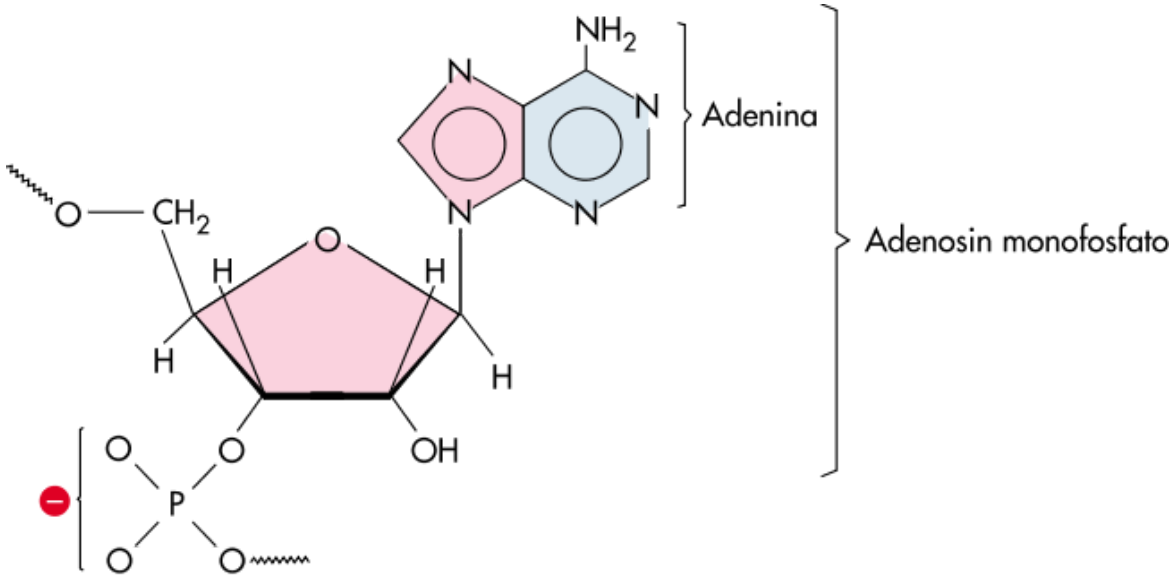
L'adenina (A) e la guanina (G), che possiedono una struttura in cui sono presenti sia un anello esaatomico sia uno pentaatomico, sono dette **purine.** La citosina (C), la timina (T) e l'uracile (U), che hanno solo un anello esaatomico, si chiamano **pirimidine** Nel seguente schema sono riportate le formule di queste basi, l'acido nucleico nella cui struttura esse sono presenti e la sigla con la quale vengono indicate:



Ciascuna di queste basi può reagire mediante un atomo di H del gruppo NH con il gruppo OH di una molecola di zucchero, formando una unità che si chiama **nucleoside.** Un esempio è mostrato nello schema seguente, dove è riportata la reazione tra il ribosio e l'adenina (A):

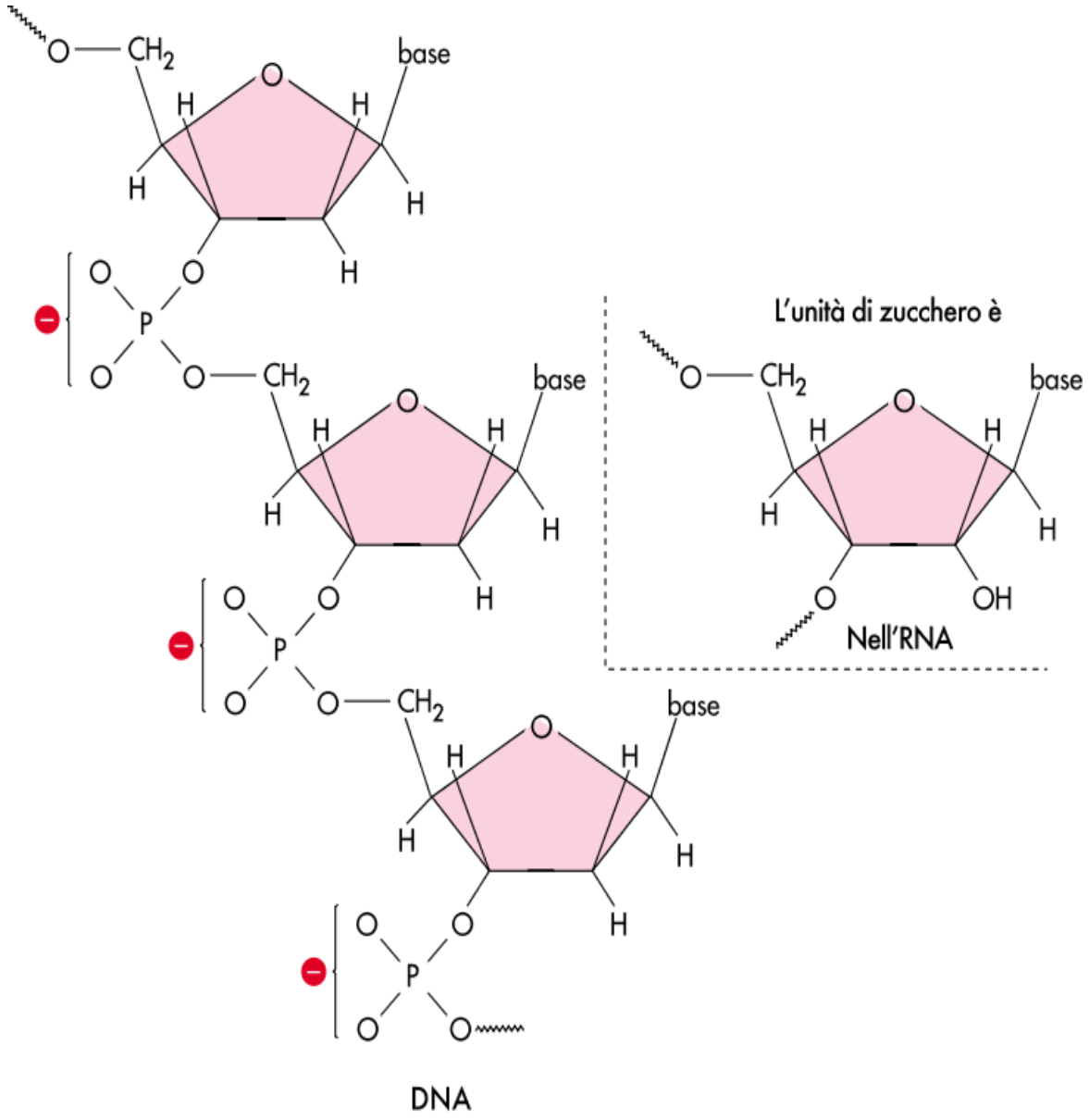


Il **nucleotide** invece è una unità formata da una molecola di base, una di zucchero e una di acido fosforico.
Un esempio di nucleotide è mostrato nel seguente schema:



I nucleotidi, a loro volta, si legano mediante reazione tra un gruppo fosforico e un gruppo OH della molecola di zucchero. Si formano in questo modo i polinucleotidi che costituiscono il DNA e gli RNA (il valore del peso molecolare del DNA è all'incirca di vari miliardi, mentre quello degli RNA varia da 20.000 a 40.000).

Nel seguente schema viene evidenziata una delle differenze tra le strutture del DNA e dell'RNA consistente nell'unità di zucchero facente parte della catena:



Per il DNA, utilizzando risultati di diffrazione di raggi X, è stato proposto un modello di organizzazione spaziale secondo cui i nucleotidi giacciono su due filamenti elicoidali tenuti insieme da legami ad idrogeno instaurati tra coppie di basi. È stato anche

dimostrato che la distanza tra i due filamenti, descrivibile come il diametro di una spirale, è costante ed il rapporto molare tra adenina e timina e tra guanina e citosina è uguale ad uno. Nella Figura 21.11 è riportata la struttura elicoidale del DNA.

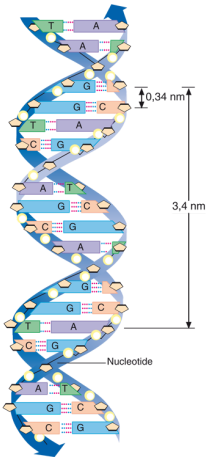


FIGURA 21.11 Rappresentazione della struttura della spirale costituente il DNA. Nella figura sono riportate anche alcune sue dimensioni caratteristiche.

L'osservazione che il diametro della spirale è costante e che il rapporto molare tra le basi è sempre uguale ad uno indica che l'accoppiamento mediante legame ad idrogeno si instaura tra una base purinica ed una base pirimidinica. Nella spirale si avranno, cioè, le seguenti coppie: timina (T) – adenina (A) e citosina (C) – guanina (G).

Infatti, se l'accoppiamento fosse tra basi entrambi pirimidiniche [citosina (C), timina (T)] o entrambe puriniche [adenina (A) e guanina (G)], il diametro della spirale risulterebbe rispettivamente minore o maggiore di quello determinato sperimentalmente.

Nella Figura 21.12 a e b si può osservare che l'interazione tra timina e adenina avviene mediante due legami ad idrogeno, mentre quella tra citosina e guanina avviene mediante tre legami ad idrogeno.

Quanto abbiamo illustrato spiega brevemente la natura chimica degli acidi nucleici.

Questi ultimi svolgono due funzioni biologiche essenziali: a) la trasmissione dell'informazione genetica, cioè la formazione di molecole identiche quando dalla cellula madre si passa alla cellula figlia mediante un processo detto di **replica** svolto dal DNA

all'interno del nucleo della cellula; b) la (bio)–sintesi delle proteine che si svolge mediante l'intervento sia del DNA che degli RNA (ne esistono tre tipi con diverse funzioni).
Osservando la Figura 21.13, si può facilmente comprendere il meccanismo della trasmissione dell'informazione genetica. Bisogna notare che entrambi i filamenti della molecola madre di DNA sono replicati nella molecola figlia mediante un meccanismo detto di duplicazione semiconservativa.
Per quanto riguarda la biosintesi delle proteine, questo processo è molto più complesso rispetto a quello di replica.
I suoi vari stadi sono i seguenti:

a) il DNA fornisce l'informazione utile per la formazione delle proteine ad un sistema che è in grado di riceverla, cioè al cosiddetto **RNA messaggero**, indicato come **mRNA**;

b) un altro tipo di RNA chiamato **RNA transfer** o **di trasferimento**, indicato come **tRNA**, fa da "interprete" tra il linguaggio delle basi e quello degli amminoacidi (AA), trasporta questi ultimi ai ribosomi e li allinea secondo l'ordine corretto;

c) infine nei ribosomi, dove avviene la sintesi delle proteine, è coinvolto un terzo tipo di RNA, detto **RNA ribosomale**, indicato come **rRNA**.

Le informazioni genetiche vengono codificate nella sequenza di basi contenute nel DNA e nel RNA. Sono sufficienti tre basi per rappresentare un certo amminoacido e queste triplette di basi sono dette **codoni**.
Descriviamo ora sinteticamente il processo della biosintesi delle proteine che consta fondamentalmente di due fasi: la **trascrizione** e la **traduzione**. La trascrizione consiste nella sintesi di una molecola di mRNA a partire dal DNA: la molecola del DNA si apre e uno dei due filamenti serve da stampo. La

molecola di mRNA, che porta scritta su di sé la sequenza di codoni che corrisponde alla sequenza degli AA costitutivi della proteina, esce dal nucleo e va nei ribosomi.

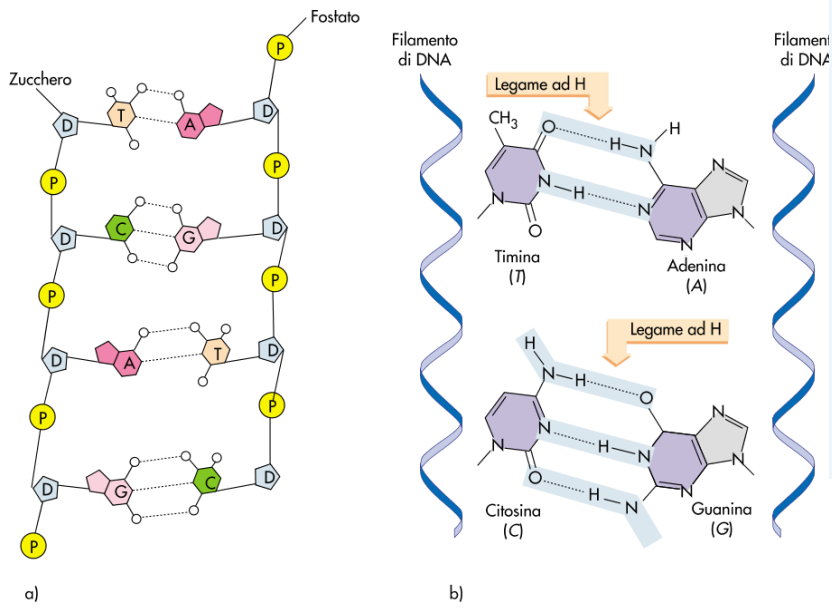


FIGURA 21.12 a e b Struttura del DNA in cui sono evidenziate le interazioni tra le basi timina e adenina e citosina e guanina.

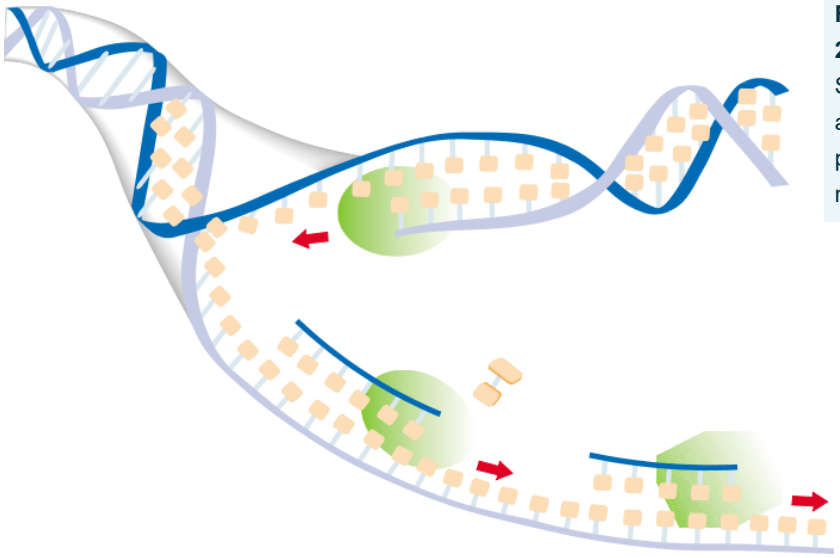


FIGURA 21.13 Schematizzazione del processo di replica.

Qui avviene la seconda fase del processo durante la quale l'mRNA si lega con un'estremità al ribosoma, in modo che la sequenza

delle basi possa essere letta a tre per volta (il primo AA codificato è sempre la metionina, AUG). A questo punto la metionina è trasportata da un primo tRNA che si va ad inserire nel codone di inizio AUG della molecola di mRNA tramite un tripletto di basi complementare. Un secondo tRNA, poi, con l'anticodone complementare al secondo codone di mRNA si incastra nella molecola di mRNA e rilascia l'AA corrispondente: si forma quindi un legame peptidico tra i due AA. Un terzo tRNA si porta di fronte al terzo codone di mRNA e l'operazione descritta sopra si ripete più volte. La fine del messaggio è segnalata dalla presenza di uno o più di tre codoni detti "**non sense**" (codoni, cioè a cui non corrispondono AA). A questo punto la sintesi proteica è completata, e la maggior parte delle proteine abbandona il ribosoma per andare a svolgere le funzioni per le quali sono state "costruite".

Dopo avere illustrato la natura chimica degli acidi nucleici e le loro funzioni più importanti, descriveremo brevemente i processi più importanti mediante i quali la cellula ottiene l'energia necessaria allo svolgimento delle sue funzioni.

21.7 L'energia della cellula. La molecola ATP

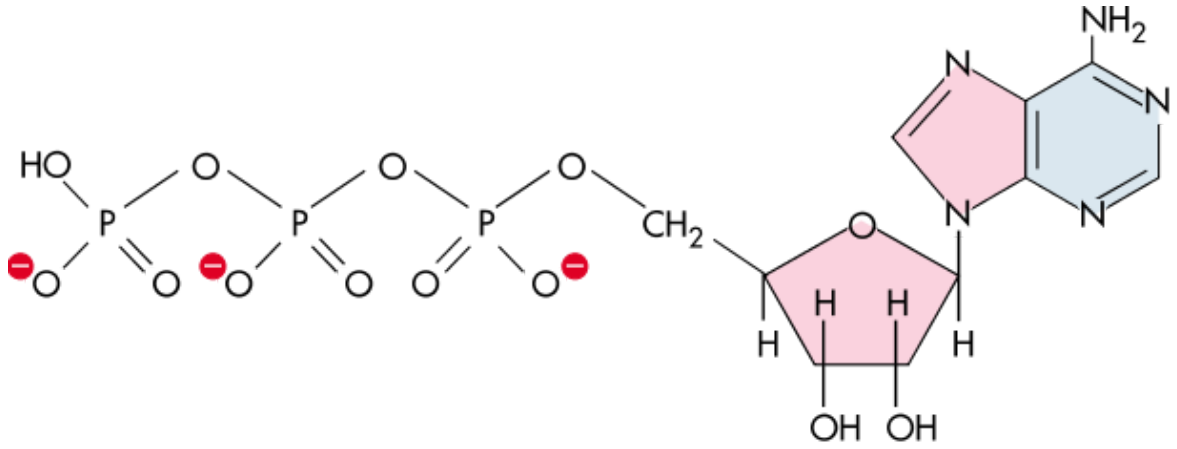
All'interno della cellula avvengono molte reazioni spontanee ($\Delta G < 0$) o non spontanee ($\Delta G > 0$) con un meccanismo cooperativo chiamato di **accoppiamento**.

Le sostanze di cui abbiamo parlato nei paragrafi precedenti, ad eccezione degli acidi nucleici, sono coinvolte in processi mediante i quali la cellula immagazzina e utilizza energia.

I lipidi permettono alla cellula di acquisire energia in processi a lungo termine, mentre i carboidrati sono coinvolti in processi energetici a medio termine. La combustione del glucosio, uno dei prodotti della degradazione dei carboidrati, rappresenta una delle reazioni principali mediante le quali la cellula riceve energia.

Anche le proteine, la cui funzione biologica principale è quella strutturale, partecipano a processi energetici a lungo termine e possono quindi essere considerate materiali di riserva.

Una sostanza che sembra avere esclusivamente la funzione di immaganizzare energia e di fornirla alla cellula è l'**ATP**, acronimo dall'inglese **A**denosin **T**ri **P**hosphate. Questa molecola è un nucleotide in cui la base azotata è l'adenina, lo zucchero è il ribosio e ad un atomo di C sono legati tre gruppi fosforici. La struttura può essere schematicamente rappresentata come segue:



Spieghiamo ora il meccanismo mediante il quale la molecola di ATP fornisce energia alla cellula.
Per reazione con acqua si ha la rottura di uno dei legami fosforici con la conseguente formazione di **ADP**, acronimo dall'inglese **A**denosin **D**i **P**hosphate, secondo la seguente reazione esotermica:

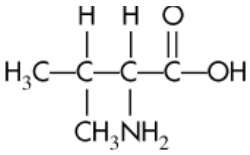
$$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + HPO_4^{2-} + \text{energia } (30\ kJ \bullet mol^{-1})$$

A seconda delle condizioni, invece dell'ADP si può formare l'**AMP**, acronimo dell'inglese **A**denosin **M**ono **P**hosphate, il nucleotide con un solo gruppo fosforico ed in questo caso la rottura del secondo legame tra adenina e fosfato libera una quantità di energia di circa 14 $kJ \bullet mol^{-1}$.
La reazione precedente avviene continuamente e fornisce l'energia necessaria allo svolgimento delle funzioni cellulari, ma anche l'ATP viene continuamente sintetizzato mediante la reazione inversa. Ciò avviene con un meccanismo di accoppiamento che permette ad una reazione endoergonica di avvenire utilizzando l'energia sviluppata da reazioni esoergoniche (ad es. quelle di combustione dei carboidrati e dei lipidi).

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

21.1 La valina è un amminoacido, avente la seguente formula di struttura:



Dire se questa molecola possiede atomi di C asimmetrici, ed in caso affermativo stabilire il loro numero ed il numero degli isomeri ottici esistenti.

21.2 Spiegare la differenza tra α–glucosio e β–glucosio.

21.3 Spiegare la differenza tra amido e cellulosa.

21.4 Spiegare perché i grassi sono insolubili in acqua.

21.5 Calcolare il n.o. del C in un carboidrato, come il glucosio, $C_6H_{12}O_6$, ed in un tipico acido grasso, come l'acido palmitico, $C_{16}H_{32}O_2$.

21.6 Definire la natura chimica del nucleotide.

21.7 Spiegare perché nel DNA le basi puriniche sono accoppiate alle basi pirimidiniche, mentre gli accoppiamenti purine–purine e pirimidine–pirimidine non possono sussistere.

21.8 Descrivere le funzioni svolte dall'RNA messaggero (mRNA) e dall'RNA di trasferimento (tRNA) nella biosintesi proteica.

22 La chimica e l'ambiente

Introduzione

La lettura di questo capitolo può aiutare a comprendere, come è avvenuto per il precedente, l'importanza che le conoscenze chimiche rivestono nella interpretazione di molte trasformazioni e cicli naturali ed in particolare come essi siano connessi con le attività umane.
È utile ricordare che spesso vengono attribuite alla Chimica le responsabilità per il degrado ambientale da "mass media" che spesso riflettono una notevole ignoranza scientifica e dimenticano che grazie alle conoscenze chimiche l'uomo moderno può disporre rispetto all'uomo primitivo di risorse che rendono la sua vita più comoda e gradevole.
È chiaro, però, che bisogna fare buon uso del sapere chimico tenendo bene in mente i rischi e la pericolosità che ogni trasformazione della materia comporta. Bisogna essere rispettosi ed attenti nei confronti del mondo che ci circonda ricordando che ogni nostra attività può interferire con i delicatissimi equilibri naturali e che spesso molti guasti ambientali derivano dall'asservimento selvaggio della Terra alle esigenze della specie umana.
Nel precedente capitolo abbiamo illustrato brevemente le più importanti classi di sostanze che svolgono funzioni essenziali all'interno delle cellule viventi ed abbiamo spiegato alcune di queste funzioni; in questo capitolo

illustreremo alcuni tra i più importanti cicli naturali, discutendo come le attività umane possano alterare l'equilibrio naturale dando origine a vari tipi di inquinamento ambientale.
L'ambiente, come oggi si presenta ai nostri occhi, è il risultato di moltissimi equilibri instauratisi nel corso di milioni e milioni di anni.
Alcuni esempi di questi equilibri saranno riportati in questo capitolo (per esempio i cicli bio-geochimici di alcuni elementi rappresentativi come l'ossigeno ed il carbonio) e sarà anche illustrato come i prodotti industriali ed agricoli derivanti dalle attività umane possano interferire negativamente con essi.

22.1 Il ciclo dell'ossigeno

L'elemento **ossigeno** è molto importante per la vita dell'uomo poiché è presente in molti composti della Chimica Organica che giuocano un ruolo notevole nella vita della cellula (vedi Capitolo 20).
In questo paragrafo ci interesseremo solo del **ciclo bio-geochimico** dell'ossigeno che negli ultimi anni è stato notevolmente disturbato dalle attività umane.
Bisogna notare che la scala dei tempi tra il ciclo cosiddetto "geologico" (di cui non parleremo e che si completa in millenni o milioni di anni poiché sono coinvolte reazioni solido-solido che prevedono fenomeni diffusivi molto lenti) ed il ciclo cosiddetto "bio-chimico" (che avviene in tempi variabili tra i nanosecondi ed i minuti) è molto diversa.

Nella Figura 22.1 sono esemplificate in uno schema le principali trasformazioni che avvengono nel ciclo dell'ossigeno. Si può notare che l'ossigeno atmosferico è trasformato in CO_2 ed H_2O attraverso la respirazione e/o la combustione e che è possibile trasformare reversibilmente CO_2 e H_2O in sostanze organiche.

Il ciclo dell'ossigeno, come quello di altri elementi, è molto "delicato" ed alcune attività umane, specialmente quelle rivolte alla produzione di energia (combustione del carbonio, di idrocarburi, ecc.), interferiscono con esso provocando nell'ambiente variazioni sostanziali delle quantità globali di CO_2 ed H_2O. I cambiamenti e gli eventuali guasti che possono verificarsi nell'ambiente (**inquinamento**) si spiegano applicando il principio dell'equilibrio mobile e facendo considerazioni simili a quelle utilizzate nella trattazione dello spostamento degli equilibri chimici.

Tenendo presente i concetti studiati nei capitoli precedenti, nel prossimo paragrafo saranno descritti gli effetti causati dalla combustione come esempi di interferenza delle attività umane.

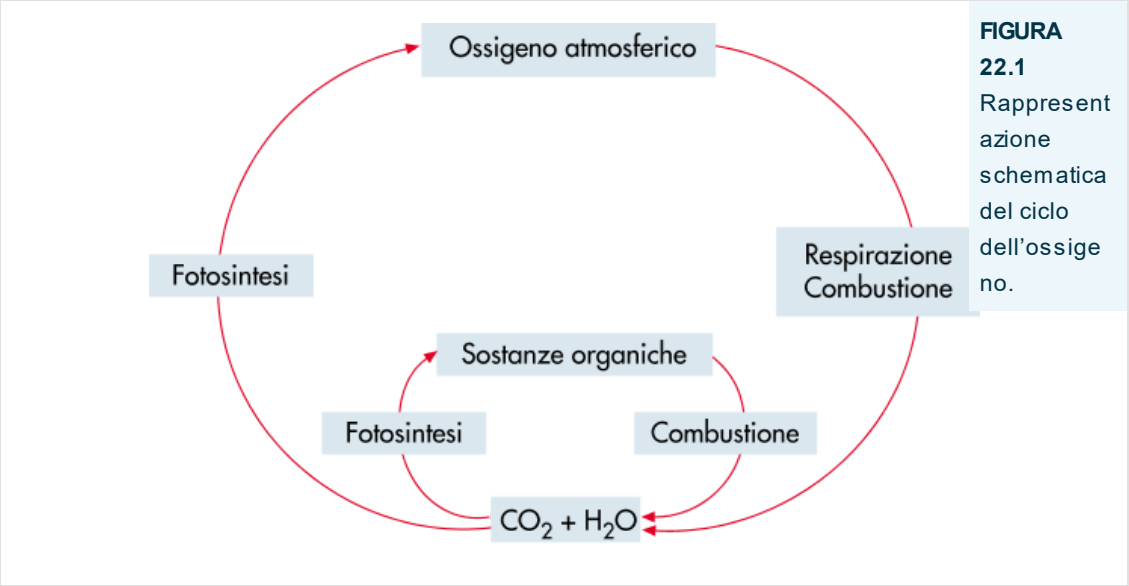


FIGURA 22.1 Rappresentazione schematica del ciclo dell'ossigeno.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

22.2 La combustione

Abbiamo incontrato reazioni di combustione in cui il comburente è l'O_2, il combustibile il C o un idrocarburo ed i prodotti CO_2 (quando il combustibile è il C) e CO_2 ed H_2O (quando il combustibile è un idrocarburo).
Quanto detto è esemplificato nelle reazioni seguenti dove è stato scelto l'etene (C_2H_4) come idrocarburo:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C_2H_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Anche se queste reazioni sono molto importanti ed utili da un punto di vista energetico poiché sono esotermiche, esse possono avere effetti negativi sull'ambiente a causa della formazione di CO_2 come prodotto di combustione.
Come abbiamo detto, infatti, CO_2 e H_2O entrano nel ciclo dell'ossigeno e soltanto fino a quando la loro concentrazione è compatibile con quella del ciclo (equilibrio), non si hanno effetti negativi visibili. In caso contrario si avrà il raggiungimento di un nuovo equilibrio e vi saranno conseguenze negative evidenti sull'ambiente.
(Bisogna osservare che nei capitoli precedenti ci siamo interessati di reazioni chimiche che avvengono in provetta o al massimo in reattori industriali. Quando si parla di reazioni inserite nei cicli ambientali bisogna ricordare che esse avvengono su scala planetaria e pertanto anche l'entità degli effetti dovuti agli "aggiustamenti" che si verificano per ripristinare un nuovo

equilibrio è dello stesso ordine di grandezza. Quindi, poiché la velocità di raggiungimento di un equilibrio chimico si può determinare soltanto sperimentalmente, è facile intuire che per queste reazioni è impossibile eseguire tali determinazioni coordinandone i risultati!) Gli esperti indicano nel cosiddetto "**effetto serra**", di cui si parla ormai quasi quotidianamente sui giornali, una delle cause che provocheranno il raggiungimento di un nuovo equilibrio. L'effetto serra consiste nel progressivo aumento della temperatura media dell'aria dovuta ad una eccessiva immissione nell'atmosfera di CO_2 e di altri gas provenienti da attività umane civili ed industriali.

Per capirne le cause, bisogna considerare che una parte della radiazione dello spettro solare che raggiunge il nostro pianeta (la radiazione infrarossa a cui può associarsi energia termica) viene riemessa (circa il 30%), un'altra viene direttamente assorbita da esso (circa il 50%) ed infine la parte rimanente (circa il 20%) viene assorbita dai gas presenti nell'atmosfera (principalmente da CO_2 e H_2O). Questi ultimi, però, la riemettono subito dopo in tutte le direzioni contribuendo ulteriormente al riscaldamento della superficie terrestre e dell'aria. Il mantenimento di una temperatura costante del pianeta è legato, quindi, ad un delicatissimo equilibrio tra "energia" che entra e provoca il riscaldamento ed "energia" che esce e provoca il raffreddamento.

L'aumento di CO_2 nell'atmosfera provoca un aumento nell'assorbimento della radiazione infrarossa dello spettro solare ma soprattutto un aumento anche di quella riemessa, una parte della quale si disperde nell'universo mentre un'altra parte (insieme a quella direttamente assorbita dal pianeta) è

responsabile dell'eccessivo riscaldamento della superficie terrestre e dell'aria.
Anche se qualitativamente alcune conseguenze sono facilmente prevedibili (scioglimento dei ghiacciai, innalzamento del livello del mare, processi di desertificazione in regioni con clima attualmente mite, ecc.), non è facile stabilire esattamente l'entità dell'aumento della temperatura nel tempo, nonostante molte modellazioni matematiche siano state tentate dagli scienziati che operano in questo campo. Inoltre alcune variazioni, come ad esempio quelle climatiche, non possono essere facilmente previste.
Un altro fenomeno che è molto importante, pur non assumendo connotazioni planetarie come l'effetto serra, è quello delle **piogge acide**. Esse sono precipitazioni contenenti vari acidi prodotti dalla interazione di H_2O e di O_2 con CO_2 e con altre sostanze di origine antropica non all'equilibrio (ad esempio SO_2, SO_3, NO_2). Il loro contatto con gli essere viventi e con l'ambiente è dannoso (vedi Figura 22.2). Di questo argomento parleremo ulteriormente in seguito.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

22.3 Il ciclo del carbonio

Il ciclo del carbonio è rappresentato in Figura 22.3. Il carbonio e gli idrocarburi che, come abbiamo visto nel Capitolo 20 sono composti contenenti C e H possono essere indicati generalmente come C_xH_y (dove x e y sono numeri interi che cambiano a secondo del tipo di idrocarburo considerato) danno per combustione CO_2 ed H_2O (vedi Capitolo 6 e Paragrafo 22.2).

Bisogna notare che CO_2 non solo è presente nell'aria atmosferica ma anche disciolto nell'acqua del mare insieme a O_2 e ad N_2, che è il gas più abbondante fra i tre. N_2 non è coinvolto nei processi biologici salvo rarissimi casi, O_2 entra in giuoco nei processi ossidativi e nella respirazione, CO_2 interviene nella fotosintesi clorofilliana ed è opportunamente trasformato in sostanze organiche. Inoltre CO_2 può reagire con CaO formando $CaCO_3$, che viene utilizzato da alcuni molluschi per costruire le barriere coralline.

Il C e gli idrocarburi vengono anche trasformati in sostanze organiche per opera di alcuni batteri.

Bisogna notare che si parla di ciclo del carbonio anche se gli stadi che portano alle "materie prime" C e C_xH_y sono numerosi. Gli esperti sostengono, infatti, che i depositi di C e C_xH_y si sono formati nel corso di centinaia di milioni di anni per trasformazione chimica di organismi morti che accumulandosi hanno formato degli strati insieme ad argilla e a detriti minerali di varia natura. In assenza di ossigeno, cioè in ambiente riducente, a causa della scarsa quantità di acqua presente in questi sedimenti argillosi, i batteri anaerobi nel corso dei secoli hanno sottratto

azoto e ossigeno alle sostanze organiche di cui sono costituiti gli organismi, arricchendole di carbonio e di idrogeno.

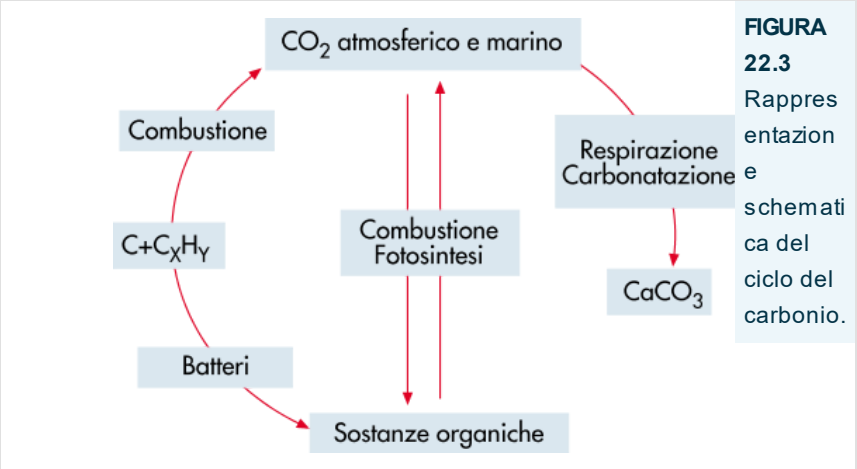


FIGURA 22.3 Rappresentazione schematica del ciclo del carbonio.

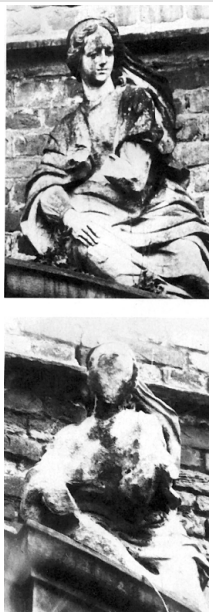


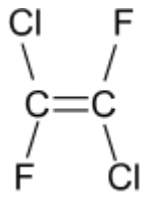
FIGURA 22.2 Effetto delle piogge acide.

Successivamente, a causa dell'aumento di pressione e di temperatura, sono avvenute reazioni chimiche mediante le quali si sono formati sia idrocarburi liquidi che gassosi.

Per quanto riguarda le interferenze delle attività umane sul ciclo del C, abbiamo parlato precedentemente degli effetti provocati dalla presenza di CO_2 proveniente da attività antropiche e quindi al di fuori dall'equilibrio naturale.

Bisogna però descrivere un'altra importante interferenza sugli equilibri ambientali dovuta alla presenza di alcuni composti del C chiamati **clorofluorocarburi**.

Si è già parlato di questi composti nel Capitolo 19 ed essi vengono indicati generalmente con l'acronimo **CFC** o come **freon**. Come esempio riportiamo la struttura del dicloro, difluoro etene, CF_2CCl_2:



I CFC sono ubiquitari nell'atmosfera terrestre poiché vengono usati come propellenti per le bombolette spray e come liquidi refrigeranti. (Essi da qualche anno, per accordi internazionali, sono stati drasticamente ridotti e sostituiti con prodotti meno nocivi.) I CFC possono subire nell'atmosfera una reazione fotochimica dissociandosi in **radicali** (specie molte reattive che possiedono un elettrone spaiato) che reagiscono con l'O_3 della cosiddetta "fascia di ozono" che si trova attorno alla Terra nell'alta atmosfera. Questa fascia di ozono ha un ruolo importantissimo poiché assorbe la frazione ultravioletta (UV) della radiazione solare che è nociva per gli organismi viventi (una esposizione prolungata ad essa può provocare nell'uomo gravi malattie della pelle).
Si riporta come esempio la reazione di CF_2Cl_2 in presenza di luce UV:

$$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

dove h è la costante di Planck, ν la frequenza della radiazione e $CF_2Cl^{\bullet}$ e $Cl^{\bullet}$ sono specie radicaliche molto reattive. Cl•, una volta formato, reagisce secondo le seguenti reazioni:

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Si può notare che i CFC danno origine sotto irradiazione al radicale Cl• che attacca l'ozono, provocandone la distruzione in modo irreversibile. La loro presenza, quindi, è negativa poiché produce un assottigliamento dello strato protettivo che questo gas forma intorno alla terra.

Con l'illustrazione del ciclo del C e dell'O_2, abbiamo visto, utilizzando alcune semplici conoscenze di chimica, come l'attività umana possa disturbare i delicati equilibri naturali.

Nel prossimo paragrafo sarà brevemente trattato il ciclo dell'N_2 e sarà messo in risalto il ruolo strategico che questa molecola riveste per la produzione di NH_3, molecola molto importante per la preparazione industriale di un gran numero di fertilizzanti.

22.4 Il ciclo dell'azoto

L'azoto è presente in moltissimi composti sia organici che inorganici. Abbiamo incontrato alcuni tipi di composti organici contenenti azoto nei Capitoli 20 e 21, dove abbiamo anche parlato delle loro funzioni in campo biologico.

Esiste anche per l'N_2 un ciclo bio-geochimico che interessa sia composti organici che inorganici. Bisogna osservare che, nonostante l'N_2 sia abbastanza reattivo (la sua reattività, però, non è paragonabile a quella del C), la molecola è molto stabile e la sua energia di legame è relativamente alta (945 kJ/mol). Gli atomi sono legati da un triplo legame (uno σ e due π).

Nella Figura 22.4 che mostra schematicamente il ciclo dell'N_2, si può vedere che la sua fonte principale è l'aria di cui l'azoto è il componente principale (circa 80% in volume). L'utilizzazione dell'N_2 avviene dopo la sua trasformazione (chiamata "fissazione") in NH_3 ottenuta in natura con l'ausilio di alcuni batteri e artificialmente mediante opportuni processi industriali.

L'ammoniaca, a sua volta, può essere trasformata in nitriti e/o nitrati e/o in altri sali che vengono usati come fertilizzanti in agricoltura o, reagendo con altre sostanze, può essere convertita in proteine o in vari composti organici che hanno interesse applicativo.

Tutti questi processi hanno velocità molto diverse, sono in genere reversibili ed il loro insieme costituisce un ciclo. Infatti, a loro volta, i prodotti ottenuti dall'NH_3 possono essere trasformati in N_2 sia con metodi artificiali che naturali.

Interferenze importanti sul ciclo dell'N_2 sono quelle dovute alla formazione antropica di ossidi di azoto, come ad esempio NO_2, che possono trasformarsi in HNO_3 contribuendo al fenomeno delle "**piogge acide**".
A questo tipo di inquinamento contribuisce fortemente anche l'H_2SO_4. Quest'ultimo si forma da SO_2 mediante una serie di reazioni che avvengono sotto l'azione della luce solare. SO_2 deriva a sua volta dalla combustione di alcuni tipi di idrocarburi e combustibili fossili contenenti zolfo.
Il fenomeno delle piogge acide, quindi, è dovuto principalmente ad acidi forti come HNO_3 e H_2SO_4, mentre CO_2 contribuisce marginalmente perché l'acido che esso forma, CO_2,H_2O, è un acido molto debole.
Molti sono gli effetti nocivi delle piogge acide sull'ambiente. Oltre a danneggiare la vegetazione, i manufatti, le costruzioni ed i monumenti, esse alterano il pH naturale di laghi e fiumi. Particolarmente sensibili sono gli effetti osservati in zone dove sono assenti rocce calcaree che neutralizzano l'eccessiva acidità (ad esempio i laghi della Scandinavia).

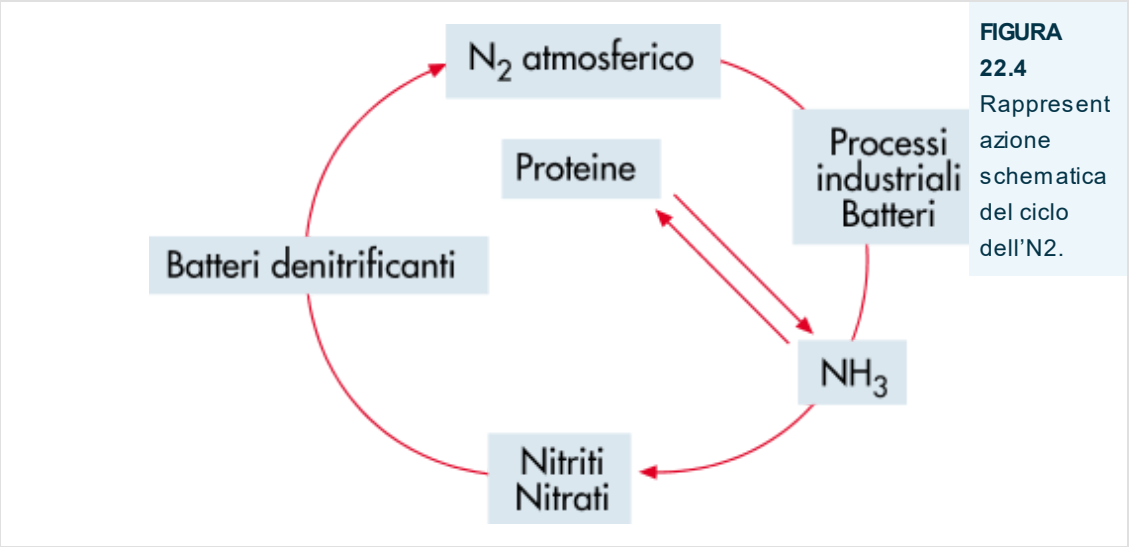


FIGURA 22.4 Rappresentazione schematica del ciclo dell'N2.

La diminuzione del pH dell'acqua provoca variazioni importanti nei rapporti tra i componenti dei vari ecosistemi. Ad esempio, in acque il cui pH è minore di 4,5, molluschi e crostacei, che rientrano nella catena alimentare di quasi tutti gli animali presenti nei laghi e nei fiumi, non possono sopravvivere.
Inoltre, un effetto indiretto delle piogge acide è il rilascio dal terreno di ioni alluminio che sono tossici per la vita animale.
Quanto è stato riportato in modo schematico è servito solo a mettere in evidenza alcuni aspetti di fenomeni molto complessi. Infatti sono stati trattati soltanto alcuni dei numerosi cicli naturali e alcune interferenze antropiche su di essi senza mettere in risalto le molte interdipendenze che esistono tra di loro.

- Forum
- JSMol
- Tavola Periodica
- Personalizzazioni

Esercizi e Quesiti

22.1 Definire cosa si intende per ciclo.

22.2 Cosa si intende per fissazione dell'N_2?

22.3 Cosa si intende per effetto serra?

22.4 Quali potrebbero essere nel tempo le conseguenze dell'effetto serra?

22.6 Perché i CFC provocano la distruzione dello strato di O_3?

22.8 Come si formano gli acidi presenti nelle piogge acide?

22.5 Perché lo strato di ozono è utile?

22.7 Cosa sono le piogge acide?

22.9 Perché un acido come H_2CO_3 (H_2O + CO_2), nel fenomeno delle piogge acide, ha meno importanza rispetto ad acidi come ad es. HNO_3 e H_2SO_4?