

# Appunti di Chimica

Università degli studi Milano Bicocca

Lorenzo Minuz

## Sommario

Questi sono appunti presi da uno studente durante le lezioni del corso di Chimica dell'anno accademico 2024/2025. Non sono perfetti né ufficiali, quindi potrebbero esserci errori o mancare alcune parti. Usali come supporto allo studio, ma fai sempre riferimento anche al materiale del docente o ai libri consigliati.

## Indice

<b>1</b>	<b>Fondamenti di Materia, Energia e Misura</b>	<b>4</b>
1.1	Concetti Fondamentali: Materia ed Energia	4
1.2	La Misura in Chimica: Grandezze e Strumenti Concettuali	4
1.3	La Classificazione della Materia	5
1.4	Le Trasformazioni della Materia	6
<b>2</b>	<b>Dall'Atomo Indivisibile alla Struttura Nucleare</b>	<b>7</b>
2.1	La Teoria Atomica di Dalton	7
2.2	La Scoperta delle Particelle Subatomiche	7
2.3	Proprietà dell'Atomo Moderno	8
2.4	La Teoria Atomica Moderna	9
2.5	Il Limite del Modello di Rutherford: Verso la Quantistica	9
<b>3</b>	<b>Atomo Quantomeccanico ed Elettroni</b>	<b>10</b>
3.1	La Natura Ondulatoria della Luce	10
3.2	La Crisi della Fisica Classica e la Nascita dei Quanti	10
3.3	La Radiazione di Corpo Nero e i Quanti di Planck	11
3.4	L'Effetto Fotoelettrico e i Fotoni di Einstein	12
3.5	Il Modello di Bohr: La Quantizzazione dell'Atomo di Idrogeno	13
3.6	Il Dualismo Onda-Particella: L'Ipotesi di De Broglie	14
3.7	Il Principio di Indeterminazione: Il Limite della Conoscenza	15
3.8	Il Modello Quantomeccanico dell'Atomo	16
3.8.1	La Funzione d'Onda e il Concetto di Orbitale	17
3.8.2	I Numeri Quantici	17
3.8.3	Il Quarto Numero Quantico: Lo Spin Elettronico	19
3.9	Costruire Atomi: Le Regole di Riempimento degli Orbitali	19
3.9.1	Le Tre Regole Fondamentali	20
3.9.2	La Configurazione Elettronica: La Carta d'Identità di un Atomo	20

<b>4</b>	<b>Tavola Periodica e Proprietà Periodiche</b>	<b>22</b>
4.1	Struttura e Classificazione della Tavola Periodica	22
4.2	Il Raggio Atomico: La Dimensione degli Elementi	22
4.3	Energia di Ionizzazione (EI): La Tendenza a Perdere Elettroni	23
4.4	Affinità Elettronica (AE): La Tendenza ad Acquistare Elettroni	24
4.5	Elettronegatività: La Competizione per gli Elettroni di Legame	25
4.6	Conclusione: Dai Quanti alla Chimica	25
<b>5</b>	<b>Il Legame Chimico e la Struttura Molecolare</b>	<b>26</b>
5.1	Perché si Formano i Legami Chimici?	26
5.2	Tipi di Legame Chimico Intramolecolare	26
5.3	Modellizzare i Legami: Le Strutture di Lewis	27
5.4	Dalla Formula alla Forma: La Teoria VSEPR	28
5.5	Dalla Formula alla Forma: La Teoria VSEPR	29
5.6	Spiegare la Forma: La Teoria del Legame di Valenza (VB)	29
5.7	Un Modello Più Potente: La Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)	30
5.8	Polarità delle Molecole e Forze Intermolecolari	30
5.9	Conclusione: Dalla Struttura alle Proprietà	31
<b>6</b>	<b>La Mole: Contare gli Atomi e le Molecole</b>	<b>32</b>
6.1	La Scala delle Masse Atomiche	32
6.2	La Mole: Il Ponte tra Micro e Macro	32
6.3	La Massa Molare: La Chiave di Volta	32
6.4	Calcoli con la Mole	33
<b>7</b>	<b>Reazioni Chimiche e Stechiometria</b>	<b>34</b>
7.1	Il Linguaggio delle Reazioni Chimiche	34
7.2	L'Interpretazione Quantitativa dell'Equazione	34
7.3	Calcoli Stechiometrici	35
7.4	La Realtà delle Reazioni: Reagenti Limitanti e Rese	36
<b>8</b>	<b>Termodinamica Chimica: Energia e Spontaneità</b>	<b>37</b>
8.1	Concetti Fondamentali	37
8.2	Prima Legge della Termodinamica: La Conservazione dell'Energia	37
8.3	Applicazione della Legge di Hess: Il Ciclo di Born-Haber	39
8.4	Seconda Legge e l'Entropia: La Direzione del Cambiamento	40
8.5	Energia Libera di Gibbs ( $G$ ): Il Criterio Ultimo per la Spontaneità	42
8.6	Lo Stato Solido: Ordine e Struttura della Materia	42
8.6.1	Solidi Cristallini e Solidi Amorfi	43
8.6.2	Classificazione dei Solidi Cristallini	43
<b>9</b>	<b>Equilibrio Chimico</b>	<b>45</b>
9.1	Il Concetto di Equilibrio Dinamico	45
9.2	Prevedere la Direzione di una Reazione: il Quoziente di Reazione ( $Q$ )	46
9.3	Il Principio di Le Châtelier: Rispondere alle Perturbazioni	46
<b>10</b>	<b>Acidi e Basi: Lo Scambio di Protoni</b>	<b>49</b>

10.1 L'Evoluzione delle Definizioni . . . . .	49
10.2 Forza degli Acidi e delle Basi . . . . .	50
10.3 La Scala del pH: Misurare l'Acidità . . . . .	51
10.4 Applicazioni e Tecniche . . . . .	52
<b>11 Reazioni di Ossidoriduzione (Redox)</b>	<b>52</b>
11.1 Il Numero di Ossidazione . . . . .	53
<b>12 Bilanciamento delle Reazioni Redox</b>	<b>53</b>
12.1 Bilanciamento in Soluzione Acida ( $H^+$ ) . . . . .	53
12.2 Bilanciamento in Soluzione Basica ( $OH^-$ ) . . . . .	54
<b>13 Elettrochimica</b>	<b>55</b>
13.1 Celle Galvaniche (o Voltaiche) . . . . .	55
13.2 Notazione Schematica di Cella . . . . .	55
13.3 Energia Libera di Gibbs e Potenziale di Cella . . . . .	56
13.4 Potenziale di Cella e Termodinamica . . . . .	57
13.5 Applicazioni: Batterie . . . . .	58
13.6 Elettrolisi e Celle Elettrolitiche . . . . .	58
13.6.1 Aspetti Quantitativi: Le Leggi di Faraday . . . . .	58
<b>14 Cinetica Chimica</b>	<b>59</b>
14.1 Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione . . . . .	59
14.2 Definizione della Velocità di Reazione . . . . .	59
14.3 La Legge Cinetica (o Legge di Velocità) . . . . .	60
14.4 Leggi Cinetiche Integrate e Tempo di Dimezzamento . . . . .	61
<b>15 Modelli Teorici della Velocità di Reazione</b>	<b>62</b>
15.1 La Teoria delle Collisioni . . . . .	62
15.2 Energia di Attivazione e l'Equazione di Arrhenius . . . . .	62
15.3 La Teoria dello Stato di Transizione . . . . .	63
<b>16 Meccanismi di Reazione</b>	<b>63</b>
<b>17 Catalisi</b>	<b>64</b>
<b>18 Nomenclatura</b>	<b>65</b>
18.1 Nomenclatura dei Composti Ionici . . . . .	65
18.2 Nomenclatura dei Composti Covalenti Binari . . . . .	66
18.3 Nomenclatura degli Acidi . . . . .	67
<b>A Elenco delle definizioni</b>	<b>69</b>
<b>B Elenco degli esercizi</b>	<b>70</b>

# 1 Fondamenti di Materia, Energia e Misura

**Definizione 1.1** (Chimica). La chimica è lo studio della materia, delle sue proprietà, delle trasformazioni che subisce e dell'energia associata a tali trasformazioni.

La chimica è spesso definita la "scienza centrale" perché collega la fisica, con le sue leggi universali, alla biologia, che studia la materia vivente. Ogni aspetto della nostra vita è governato da principi chimici: dalla cottura di un uovo alla funzione dei farmaci, fino alla batteria che alimenta il nostro smartphone. Studiare la chimica significa capire il mondo a livello molecolare.

## 1.1 Concetti Fondamentali: Materia ed Energia

Alla base di tutto l'universo osservabile ci sono due concetti interconnessi: la materia e l'energia.

**La Materia.** È tutto ciò che possiede massa e occupa un volume: la "sostanza" di cui è fatto l'universo. La sedia su cui siamo seduti, l'acqua che beviamo e l'aria che respiriamo sono esempi di materia. Concetti astratti come le emozioni o i sogni, invece, non sono materia.

**L'Energia.** È la capacità di compiere lavoro o di trasferire calore. L'energia è il *motore* di ogni cambiamento; senza di essa, la materia sarebbe inerte. Le trasformazioni chimiche sono sempre accompagnate da variazioni di energia: alcune la rilasciano (combustione), altre la richiedono (fotosintesi). L'energia obbedisce a un principio fondamentale: non si crea e non si distrugge, ma si trasforma da una forma all'altra.

## 1.2 La Misura in Chimica: Grandezze e Strumenti Concettuali

Per studiare la materia in modo scientifico, non basta descriverla; dobbiamo misurarla. Questo richiede un linguaggio comune e rigoroso.

**Grandezze Fisiche e Unità di Misura.** Una **grandezza fisica** è una proprietà misurabile di un corpo o di un fenomeno. Per esprimerla, usiamo un'**unità di misura**, cioè un valore di riferimento standard. Il Sistema Internazionale (SI) fornisce queste unità per garantire che le misurazioni siano universalmente comprensibili e riproducibili.

Di seguito sono elencate alcune delle grandezze fondamentali per la chimica.

- **Massa ( $m$ ):** È la misura della quantità di materia in un oggetto. È una proprietà intrinseca (non cambia con la gravità) e si misura in chilogrammi (kg) o, più comunemente in laboratorio, in grammi (g).
- **Volume ( $V$ ):** È lo spazio occupato da un oggetto. È una grandezza derivata dalla lunghezza e si misura spesso in litri (L) o millilitri (mL). Un'utile equivalenza è  $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$ .
- **Temperatura ( $T$ ):** È la misura dell'energia cinetica media delle particelle di una sostanza. Indica quanto velocemente si muovono o vibrano gli atomi e le molecole. La scala scientifica per eccellenza è la **scala Kelvin (K)**, che parte dallo zero assoluto (0 K) e si calcola come  $T_K = T_C + 273.15$ . La **scala Celsius (°C)** è invece basata sui punti di congelamento (0 °C) e di ebollizione (100 °C) dell'acqua.
- **Densità ( $\rho$ ):** È il rapporto tra la massa di un oggetto e il suo volume. È una proprietà intensiva e caratteristica di una sostanza, che ci dice quanto la materia sia "compressa" in un dato spazio.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

- **Pressione ( $p$ ):** È la forza esercitata per unità di superficie. È fondamentale nello studio dei gas, le cui particelle esercitano una pressione urtando le pareti del contenitore.

$$p = \frac{F}{A} = \frac{ma}{A}$$

**Affidabilità della Misura.** Ogni misura scientifica deve comunicare la propria affidabilità.

- **Cifre Significative:** Sono le cifre di una misura di cui siamo certi, più una cifra incerta (stimata). Comunicano l'onestà e la precisione dello strumento utilizzato.
- **Accuratezza e Precisione:** L'**accuratezza** indica quanto una misura si avvicina al valore vero. La **precisione** indica quanto più misure ripetute sono vicine tra loro. L'obiettivo è essere sia accurati che precisi.

### 1.3 La Classificazione della Materia

La materia può essere classificata in base al suo stato fisico e alla sua composizione chimica, come illustrato nello schema in Figura 1.

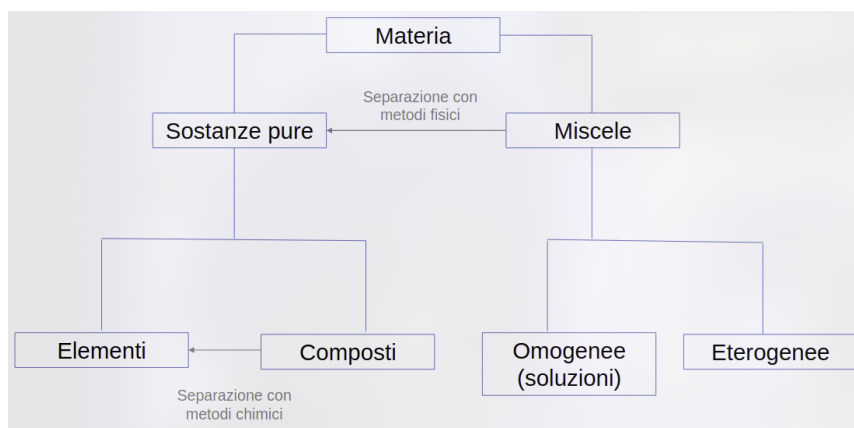


Figura 1: Schema della classificazione della materia.

#### Gli Stati di Aggregazione.

- **Solido:** Ha forma e volume propri. Le particelle sono impacchettate in posizioni fisse e possono solo vibrare.
- **Liquido:** Ha un volume definito ma assume la forma del contenitore. Le particelle sono a contatto ma possono scorrere le une sulle altre.
- **Gas:** Non ha né forma né volume propri, ma si espande per riempire completamente il contenitore. Le particelle sono molto distanti e si muovono caoticamente.

### Composizione della Materia.

- **Sostanze Pure:** Hanno composizione e proprietà fisse e costanti. Si dividono in:
  - **Elementi:** Sostanze che non possono essere scomposte in altre più semplici con mezzi chimici (es. Oro, Ossigeno). Sono i "mattoni" della materia.
  - **Composti:** Sostanze formate da due o più elementi combinati chimicamente in rapporti di massa fissi (es. Acqua,  $H_2O$ ). Le proprietà di un composto sono drasticamente diverse da quelle degli elementi che lo costituiscono.
- **Miscela:** Combinazioni fisiche di due o più sostanze pure in proporzioni variabili. I componenti mantengono la loro identità chimica e possono essere separati con mezzi fisici. Se la miscela è uniforme a livello molecolare, si parla di **soluzione** (miscela omogenea). In una soluzione, il componente più abbondante è il **solvente**, mentre gli altri sono i **soluti**.

### 1.4 Le Trasformazioni della Materia

La materia non è statica; subisce continuamente delle trasformazioni, che possono alterarne l'aspetto o la natura stessa. Per capire queste trasformazioni, distinguiamo tra due tipi di proprietà.

- **Proprietà Fisiche:** Caratteristiche che una sostanza mostra senza cambiare la sua identità chimica (es. colore, densità, punto di fusione).
- **Proprietà Chimiche:** Caratteristiche che una sostanza mostra solo quando si trasforma in un'altra sostanza (es. infiammabilità, reattività con acidi).

Da questa distinzione derivano due tipi di trasformazioni:

- **Trasformazione Fisica:** Un processo che altera lo stato o la forma della materia, ma non la sua composizione chimica (es. la fusione del ghiaccio, lo sciogliere dello zucchero in acqua).
- **Trasformazione Chimica (o Reazione Chimica):** Un processo in cui una o più sostanze (**reagenti**) si convertono in sostanze nuove e diverse (**prodotti**). Durante una reazione, gli atomi si riarrangiano rompendo e formando nuovi legami chimici.

## 2 Dall'Atomo Indivisibile alla Struttura Nucleare

Il concetto di atomo come unità fondamentale della materia ha radici antiche, ma la prima teoria scientifica completa fu formulata da John Dalton all'inizio del XIX secolo. Questo modello rappresentò il punto di partenza per tutta la chimica moderna.

### 2.1 La Teoria Atomica di Dalton

La teoria atomica di Dalton si fonda su quattro postulati fondamentali, che fornirono una spiegazione elegante per le leggi ponderali della chimica, come la Legge della Conservazione della Massa e la Legge delle Proporzioni Definite.

1. Tutta la materia è costituita da particelle indivisibili e indistruttibili chiamate **atomi**.
2. Tutti gli atomi di un dato elemento sono identici tra loro (stessa massa e stesse proprietà), ma differiscono dagli atomi di ogni altro elemento.
3. Gli atomi non possono essere né creati né distrutti e non possono essere convertiti in atomi di altri elementi. Le reazioni chimiche comportano solo una riorganizzazione degli atomi.
4. I composti chimici sono formati dalla combinazione di atomi di elementi diversi in rapporti numerici semplici e definiti.

Per Dalton, l'atomo era la particella ultima, una sfera piena e indivisibile. Tuttavia, una serie di scoperte alla fine del XIX e all'inizio del XX secolo dimostrò che l'atomo aveva una struttura interna complessa.

### 2.2 La Scoperta delle Particelle Subatomiche

L'idea di un atomo indivisibile fu messa in discussione dalla scoperta che esso stesso è composto da particelle più piccole, dette **particelle subatomiche**.

**L'Elettrone.** La prima particella subatomica ad essere identificata fu l'elettrone ( $e^-$ ). Tramite esperimenti con i tubi a raggi catodici, J.J. Thomson ne dimostrò l'esistenza e ne misurò il rapporto carica/massa. Successivamente, attraverso il celebre esperimento della goccia d'olio (Figura 2), Robert Millikan riuscì a determinare con precisione la sua carica elettrica.

La carica dell'elettrone risultò essere la carica elettrica elementare negativa:

$$e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

**Il Nucleo e il Protone.** La scoperta dell'elettrone, di carica negativa, implicava l'esistenza di una controparte positiva all'interno dell'atomo per garantirne la neutralità. Per studiare la distribuzione di tale carica, Ernest Rutherford condusse il suo famoso esperimento della lamina d'oro (Figura 3).

I risultati furono sorprendenti: la maggior parte delle particelle attraversava la lamina indisturbata, ma una piccola frazione veniva deviata o addirittura respinta. Questo poteva essere spiegato solo ipotizzando che quasi tutta la massa e tutta la carica positiva dell'atomo fossero concentrate in una regione centrale estremamente piccola e densa: il **nucleo atomico**. La particella responsabile della carica positiva del nucleo fu chiamata **protone** ( $p^+$ ).

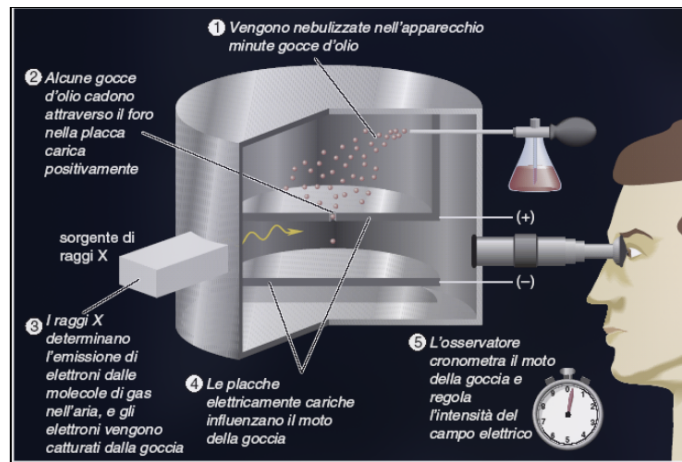


Figura 2: Schema dell'esperimento di Millikan, utilizzato per misurare la carica dell'elettrone.

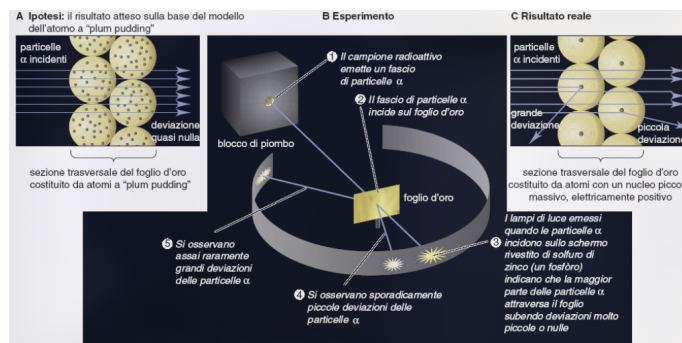


Figura 3: Esperimento di Rutherford: il bombardamento di una sottile lamina d'oro con particelle alfa rivelò la presenza di un nucleo atomico denso e positivo.

**Il Neutrone.** Il modello nucleare spiegava la carica ma non la massa totale degli atomi. Si osservò infatti che la massa del nucleo era circa il doppio di quella che ci si sarebbe aspettati sulla base del numero di protoni. La discrepanza fu risolta nel 1932 da James Chadwick con la scoperta del **neutrone** ( $n^0$ ), una particella elettricamente neutra e con una massa simile a quella del protone, anch'essa localizzata nel nucleo.

## 2.3 Proprietà dell'Atomo Moderno

La scoperta delle tre particelle subatomiche fondamentali (protone, neutrone ed elettrone) permette di definire in modo preciso la struttura e le proprietà di un atomo.

Da questa struttura derivano alcune definizioni fondamentali:

- **Numero Atomico (Z):** Corrisponde al numero di protoni nel nucleo. È l'identificativo univoco di un elemento chimico. In un atomo neutro,  $Z$  è anche uguale al numero di elettroni.
- **Numero di Massa (A):** È la somma del numero di protoni ( $Z$ ) e di neutroni ( $N$ ) nel nucleo:  $A = Z + N$ .



Tabella 1: Proprietà delle particelle subatomiche fondamentali.

Particella	Simbolo	Carica Relativa	Carica Assoluta (C)	Massa (u)	Posizione
Protone	$p^+$	+1	$+1,602 \times 10^{-19}$	1,00727	Nucleo
Neutrone	$n^0$	0	0	1,00866	Nucleo
Elettrone	$e^-$	-1	$-1,602 \times 10^{-19}$	0,00055	Esterna

- **Isotopi:** Atomi dello stesso elemento (stesso Z) ma con un diverso numero di neutroni (diverso N e quindi diverso A).
- **Ioni:** Atomi o gruppi di atomi che possiedono una carica elettrica netta, dovuta alla perdita (**cationi**, carica +) o all'acquisto (**anioni**, carica -) di elettroni.

## 2.4 La Teoria Atomica Moderna

Le scoperte discusse portano a una revisione della teoria di Dalton, nota come **Teoria Atomica Moderna**, i cui punti salienti sono:

1. Tutta la materia è composta da atomi, i quali però sono *divisibili* in particelle subatomiche.
2. Gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni (Z), che ne determina le proprietà chimiche. Possono però differire nel numero di neutroni (isotopi).
3. Gli atomi di un elemento non possono essere convertiti in atomi di un altro elemento tramite *reazioni chimiche*, ma ciò è possibile attraverso *reazioni nucleari*.
4. I composti si formano quando atomi di elementi diversi si combinano in rapporti specifici, un principio che rimane valido.

## 2.5 Il Limite del Modello di Rutherford: Verso la Quantistica

Il modello scaturito dall'esperimento di Rutherford, detto **modello planetario**, immagina gli elettroni orbitare attorno al nucleo come pianeti attorno al Sole. Sebbene rivoluzionario, questo modello è intrinsecamente instabile secondo le leggi della fisica classica.

1. **L'instabilità dovuta all'emissione di radiazione.** Secondo la teoria elettromagnetica di Maxwell, una qualsiasi particella carica soggetta ad accelerazione deve irradiare energia sotto forma di onde elettromagnetiche. Un elettrone che percorre un'orbita curva è costantemente in accelerazione (in quanto cambia continuamente la direzione del suo vettore velocità). Di conseguenza, l'elettrone dovrebbe perdere incessantemente energia.
2. **Il collasso dell'atomo.** La continua perdita di energia da parte dell'elettrone avrebbe una conseguenza catastrofica: il raggio della sua orbita si ridurrebbe progressivamente, portandolo a seguire una traiettoria a spirale che lo farebbe *collassare* sul nucleo in una frazione di secondo (si stima in circa  $10^{-11}$  s). Questo scenario è in netto contrasto con l'evidenza sperimentale: la materia è stabile.

Questa palese contraddizione tra il modello nucleare e la fisica classica rese evidente la necessità di un nuovo quadro teorico per descrivere il mondo su scala atomica: la **meccanica quantistica**.

### 3 Atomo Quantomeccanico ed Elettroni

#### 3.1 La Natura Ondulatoria della Luce

Un concetto cruciale per comprendere l'interazione tra energia e materia, specialmente a livello atomico, è la natura della luce. La luce visibile è solo una piccola parte di un fenomeno più vasto: la **radiazione elettromagnetica**. Questa consiste di energia che si propaga nello spazio sotto forma di onde, generate da campi elettrici e magnetici che oscillano perpendicolarmente tra loro e rispetto alla direzione di propagazione.

Le proprietà ondulatorie di una radiazione elettromagnetica sono descritte da tre variabili fondamentali:

- **Frequenza ( $\nu$ ):** È il numero di cicli d'onda completi che passano per un dato punto in un secondo. Si misura in Hertz (Hz), dove  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ .
- **Lunghezza d'onda ( $\lambda$ ):** È la distanza tra due massimi (o due minimi) consecutivi dell'onda. Rappresenta la distanza percorsa dall'onda durante un ciclo completo. Si misura in metri (m) o, per la luce visibile, in unità più piccole come i nanometri (nm).
- **Ampiezza:** È l'altezza di un massimo (o la profondità di un minimo) rispetto al punto di equilibrio centrale. L'ampiezza di un'onda luminosa è legata alla sua **intensità** (o luminosità).

Nel vuoto, tutte le radiazioni elettromagnetiche, indipendentemente dalla loro frequenza o lunghezza d'onda, si propagano alla stessa velocità, nota come **velocità della luce** ( $c$ ). La relazione che lega queste tre grandezze è:

$$c = \lambda \nu$$

dove la velocità della luce nel vuoto è una costante universale pari a:

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{comunemente approssimata a } 3.00 \times 10^8 \text{ m/s})$$

Questa equazione evidenzia una relazione inversa fondamentale: a una maggiore lunghezza d'onda corrisponde una frequenza minore, e viceversa, poiché il loro prodotto deve rimanere costante.

#### 3.2 La Crisi della Fisica Classica e la Nascita dei Quanti

Alla fine del XIX secolo, la fisica classica sembrava un edificio completo e trionfante. La materia era descritta come un insieme di **particelle** discrete, mentre la luce e l'energia erano intese come **onde** continue. Questi due mondi, quello particellare e quello ondulatorio, erano considerati nettamente separati e governati da leggi diverse.

Tuttavia, una serie di esperimenti sull'interazione tra luce e materia produsse risultati inspiegabili, che misero profondamente in crisi questa visione consolidata. Tre fenomeni, in particolare, si rivelarono impossibili da riconciliare con le leggi classiche:

1. **La radiazione di corpo nero:** La fisica classica non riusciva a predire correttamente la distribuzione di energia (cioè i colori e l'intensità della luce) emessa da un oggetto caldo. Le equazioni classiche portavano a un risultato palesemente assurdo, noto come "catastrofe ultravioletta", predicendo un'emissione di energia infinita a basse lunghezze d'onda.
2. **L'effetto fotoelettrico:** Si osservò che la luce, colpendo una superficie metallica, poteva espellere elettroni solo se la sua *frequenza* superava un valore di soglia, indipendentemente dalla sua intensità (luminosità). Per la teoria ondulatoria classica, che lega l'energia all'ampiezza (intensità) e non alla frequenza, questo fenomeno era incomprensibile.

3. **Gli spettri atomici di emissione:** Quando un gas veniva eccitato, non emetteva luce in un arcobaleno continuo, ma solo a specifiche e discrete lunghezze d'onda, creando uno "spettro a righe". Questo suggeriva che l'energia all'interno degli atomi non poteva assumere un valore qualsiasi, ma era in qualche modo limitata a livelli specifici.

Questi enigmi sperimentali dimostrarono inequivocabilmente che le fondamenta della fisica classica non erano sufficienti per descrivere la realtà su scala atomica. Per risolvere queste contraddizioni, era necessaria una rivoluzione concettuale, un'idea radicale che avrebbe cambiato per sempre la nostra comprensione dell'energia e della materia: l'idea che l'energia non è continua, ma **quantizzata**.

### 3.3 La Radiazione di Corpo Nero e i Quanti di Planck

Il primo dei grandi enigmi ad essere risolto fu quello della radiazione di corpo nero. Come accennato, la fisica classica falliva miseramente nel descrivere la distribuzione dell'energia irradiata da un oggetto caldo, portando alla "catastrofe ultravioletta".

Nel 1900, il fisico tedesco **Max Planck** propose una soluzione tanto radicale quanto geniale. Egli ipotizzò che le leggi della fisica classica fossero inadeguate e avanzò un'ipotesi rivoluzionaria: l'energia non può essere emessa o assorbita in modo continuo, ma solo in **pacchetti discreti**, o **quanti**.

Secondo Planck, l'energia ( $E$ ) di un quanto di radiazione emesso o assorbito da un atomo oscillante in un corpo caldo è proporzionale alla frequenza ( $\nu$ ) della radiazione, secondo l'equazione:

$$E = nh\nu$$

dove:

- $n$  è un **numero intero positivo** (1, 2, 3, ...), chiamato numero quantico. Questo è il cuore della rivoluzione: l'energia può essere scambiata solo in multipli interi di una quantità fondamentale.
- $\nu$  (lettera greca "ni") è la **frequenza** dell'oscillatore che emette la radiazione.
- $h$  è una nuova costante fondamentale della natura, oggi nota come **Costante di Planck**. Il suo valore sperimentalmente determinato è:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Questa idea porta direttamente a una delle definizioni più importanti della fisica moderna.

**Definizione 3.1** (Quanto di Energia). Un **quanto** è la più piccola quantità indivisibile di energia che può essere emessa o assorbita sotto forma di radiazione elettromagnetica. La sua energia è data dalla relazione  $E = h\nu$ .

In sostanza, Planck postulò che gli atomi all'interno di un solido potessero guadagnare o perdere energia solo "saltando" tra livelli energetici permessi, emettendo o assorbendo un pacchetto di energia (un quanto) alla volta. Un atomo non poteva emettere, ad esempio, 1.5 quanti di energia; poteva emettere 1 quanto, 2 quanti, e così via.

Questa "quantizzazione" dell'energia, per quanto controintuitiva rispetto all'esperienza quotidiana, ebbe un successo spettacolare: la formula di Planck riproduceva perfettamente i dati sperimentali della radiazione di corpo nero per tutte le temperature e lunghezze d'onda, evitando la catastrofe ultravioletta. Sebbene Planck stesso fosse inizialmente scettico sulla portata della sua scoperta, aveva inconsapevolmente piantato il seme della **meccanica quantistica**.

### 3.4 L'Effetto Fotoelettrico e i Fotoni di Einstein

Il secondo fenomeno che sfidava la fisica classica era l'effetto fotoelettrico. L'esperimento è semplice: quando la luce colpisce la superficie di un metallo, può espellere elettroni. Tuttavia, i risultati osservati erano in palese contraddizione con la teoria ondulatoria della luce.

#### Le Contraddizioni con la Fisica Classica.

- **Il ruolo della frequenza:** Secondo la teoria ondulatoria, l'energia della luce dipende dalla sua intensità (ampiezza dell'onda). Invece, si osservò che gli elettroni venivano espulsi solo se la luce aveva una *frequenza* superiore a un certo valore di soglia, caratteristico per ogni metallo.
- **L'assenza di un ritardo temporale:** La teoria classica prediceva che una luce debole avrebbe dovuto impiegare del tempo per "accumulare" abbastanza energia da espellere un elettrone. Al contrario, l'emissione era istantanea, purché la frequenza fosse sopra la soglia.
- **L'indipendenza dall'intensità:** Aumentando l'intensità della luce (a frequenza costante) non aumentava l'energia dei singoli elettroni espulsi, ma solo il loro *numero*.

**La Soluzione di Einstein: la Particella di Luce.** Nel 1905, Albert Einstein propose una spiegazione tanto semplice quanto rivoluzionaria. Egli prese l'idea di Planck sulla quantizzazione dell'energia e la portò alla sua logica conclusione: se l'energia viene emessa e assorbita in pacchetti, allora la luce stessa deve essere composta da un flusso di questi pacchetti di energia. Einstein chiamò queste particelle di luce **fotoni**.

**Definizione 3.2** (Fotone). Un **fotone** è il quanto di radiazione elettromagnetica, una particella priva di massa che trasporta una quantità di energia definita, proporzionale alla sua frequenza.

L'energia di un singolo fotone è data dalla stessa relazione di Planck:

$$E_{\text{fotone}} = h\nu$$

Con questo modello, tutte le contraddizioni svaniscono:

1. Un elettrone viene espulso dall'urto con *un singolo fotone*. Per liberare l'elettrone, il fotone deve avere energia sufficiente a vincere la forza che lega l'elettrone al metallo. Questa energia minima è chiamata **funzione lavoro** ( $\Phi$ ). Poiché l'energia del fotone dipende dalla frequenza ( $h\nu$ ), esiste una frequenza di soglia ( $\nu_{\text{soglia}}$ ) tale che  $h\nu_{\text{soglia}} = \Phi$ .
2. L'interazione è un urto istantaneo tra due particelle (fotone ed elettrone), spiegando l'assenza di un ritardo temporale.
3. Aumentare l'intensità della luce significa aumentare il *numero* di fotoni che colpiscono il metallo ogni secondo, non l'energia di ciascuno. Questo porta all'espulsione di più elettroni, ma l'energia cinetica del singolo elettrone dipende solo dall'energia del fotone che lo ha colpito.

L'energia in eccesso del fotone, oltre quella necessaria per vincere la funzione lavoro, si trasforma in energia cinetica dell'elettrone espulso. Questo è riassunto dalla celebre **equazione dell'effetto fotoelettrico**:

$$E_{\text{cinetica}} = E_{\text{fotone}} - \Phi = h\nu - \Phi$$

Il lavoro di Einstein fu una conferma sbalorditiva del fatto che la quantizzazione non era solo un artificio matematico, ma una proprietà fondamentale della luce stessa, consolidando il concetto di **dualismo onda-particella** per la luce.

### 3.5 Il Modello di Bohr: La Quantizzazione dell'Atomo di Idrogeno

Mentre l'ipotesi di Planck spiegava la radiazione di corpo nero e quella di Einstein l'effetto fotoelettrico, rimaneva da risolvere il terzo grande enigma: perché gli atomi emettono luce solo a specifiche frequenze (spettri a righe)? E come potevano gli atomi essere stabili, se il modello di Rutherford li condannava al collasso?

Nel 1913, il fisico danese **Niels Bohr** propose un modello per l'atomo di idrogeno che fondeva brillantemente il modello nucleare di Rutherford con la nascente teoria dei quanti. Per farlo, avanzò tre postulati rivoluzionari:

1. **L'esistenza di stati stazionari.** L'elettrone non può orbitare attorno al nucleo a una distanza qualsiasi, ma solo su orbite circolari fisse, a cui corrispondono **livelli energetici permessi** e definiti, detti **stati stazionari**. A ogni stato è associato un numero intero  $n = 1, 2, 3, \dots$ , chiamato **numero quantico principale**. Maggiore è il valore di  $n$ , maggiore è l'energia dell'elettrone e il raggio della sua orbita.
2. **L'assenza di irraggiamento negli stati stazionari.** Contrariamente a quanto previsto dalla fisica classica, finché un elettrone rimane in uno stato stazionario (cioè su un'orbita permessa), **non emette energia** sotto forma di radiazione. Questo postulato risolve d'imperio il problema del collasso atomico: l'atomo è stabile perché esistono orbite privilegiate in cui le leggi classiche dell'elettromagnetismo vengono sospese.
3. **La quantizzazione delle transizioni energetiche.** Un elettrone può "saltare" da uno stato stazionario a un altro solo assorbendo o emettendo un **fotone** la cui energia è esattamente uguale alla differenza di energia tra i due stati.

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}} = h\nu$$

Se l'elettrone passa a un livello energetico superiore ( $n_{\text{finale}} > n_{\text{iniziale}}$ ), assorbe un fotone. Se cade a un livello energetico inferiore ( $n_{\text{finale}} < n_{\text{iniziale}}$ ), emette un fotone. Questo spiega perfettamente perché lo spettro di emissione è composto da righe discrete: ogni riga corrisponde a una specifica transizione elettronica permessa.

All'interno di questo modello, si definiscono due condizioni fondamentali per l'atomo:

- **Stato fondamentale:** È lo stato di minima energia possibile per l'atomo. Per l'idrogeno, corrisponde all'elettrone che si trova nell'orbita più interna, con numero quantico  $n = 1$ .
- **Stato eccitato:** Qualsiasi stato energetico superiore a quello fondamentale. Si ha quando l'atomo ha assorbito energia e l'elettrone si trova in un'orbita con  $n > 1$ . Un atomo in uno stato eccitato è instabile e tende a tornare allo stato fondamentale emettendo uno o più fotoni.

**La Spiegazione dell'Equazione di Rydberg.** Uno dei trionfi più grandi del modello di Bohr fu la sua capacità di fornire una base teorica per l'equazione empirica di Rydberg, una formula che i fisici conoscevano già da tempo e che descriveva con precisione le lunghezze d'onda ( $\lambda$ ) delle righe dello spettro dell'idrogeno:

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

dove  $n_1$  e  $n_2$  sono numeri interi (con  $n_2 > n_1$ ) e  $R_H$  è la **costante di Rydberg** ( $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ), un valore determinato sperimentalmente. Questa formula funzionava perfettamente, ma nessuno capiva perché.

Il modello di Bohr fornisce la risposta. Partendo dal terzo postulato ( $\Delta E = h\nu$ ) e usando la relazione  $c = \lambda\nu$ , si ottiene:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc}$$

Bohr fu anche in grado di calcolare l'energia permessa per ogni livello  $n$  dell'atomo di idrogeno, ottenendo la formula:

$$E_n = -\frac{k}{n^2} \quad (\text{dove } k \text{ è una combinazione di costanti fondamentali})$$

Sostituendo questa espressione per l'energia della transizione (dove l'elettrone "cade" da  $n_2$  a  $n_1$ ), si ha:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \left( \left( -\frac{k}{n_2^2} \right) - \left( -\frac{k}{n_1^2} \right) \right) = \frac{k}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Confrontando questa equazione teorica con quella empirica di Rydberg, è evidente che esse hanno la stessa forma. Ma, cosa ancora più importante, il modello di Bohr predice che la costante di Rydberg deve essere uguale a  $R_H = k/hc$ . Calcolando questo valore usando le costanti fondamentali (massa e carica dell'elettrone, costante di Planck, ecc.), si ottiene un numero che è in accordo quasi perfetto con il valore sperimentale di  $R_H$ .

Questo non era solo un successo: era la prova schiacciante che l'idea della quantizzazione dei livelli energetici nell'atomo era corretta.

**Successi e Limiti del Modello di Bohr.** Il modello di Bohr fu un trionfo straordinario: le sue previsioni quantitative per le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno erano in perfetto accordo con i dati sperimentali. Tuttavia, il modello presentava dei limiti profondi: falliva nel descrivere gli spettri di atomi con più di un elettrone e si basava su un'unione un po' forzata di fisica classica e postulati quantistici non giustificati da principi primi. Era un passo intermedio fondamentale, ma non ancora la teoria definitiva della struttura atomica.

### 3.6 Il Dualismo Onda-Particella: L'Ipotesi di De Broglie

Il modello di Bohr, pur essendo un successo per l'atomo di idrogeno, lasciava una domanda fondamentale senza risposta: *perché* l'elettrone poteva esistere solo su orbite quantizzate? Le sue regole, sebbene efficaci, apparivano arbitrarie, imposte "per decreto" per far tornare i conti.

La giustificazione fisica arrivò nel 1924 dal giovane fisico francese **Louis de Broglie**. In un'epoca di grandi rivoluzioni concettuali, ispirato anche dalla teoria della relatività di Einstein che aveva dimostrato l'equivalenza tra materia ed energia ( $E = mc^2$ ), de Broglie formulò un'ipotesi tanto audace quanto simmetrica.

Egli si chiese: se la luce, classicamente considerata un'onda, può esibire proprietà di particella (il fotone), non è possibile che la materia, classicamente considerata un insieme di particelle, possa esibire proprietà ondulatorie?

**Le Onde di Materia.** De Broglie postulò che ogni particella in movimento è associata a un'onda, la cui lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) è inversamente proporzionale alla sua quantità di moto ( $p = mv$ ). Questa relazione è descritta dalla celebre **equazione di De Broglie**:

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

dove:

- $\lambda$  è la lunghezza d'onda della particella (in metri).
- $h$  è la costante di Planck.
- $p$  è la quantità di moto della particella (massa  $m$  per velocità  $v$ ).

Questa ipotesi forniva una spiegazione elegante per la quantizzazione delle orbite di Bohr. De Broglie suggerì che un'orbita elettronica è stabile solo se la sua circonferenza permette la formazione di un'**onda stazionaria**, ovvero un'onda che si chiude perfettamente su se stessa. Questo può accadere solo se la circonferenza dell'orbita è un multiplo intero della lunghezza d'onda dell'elettrone. In tutti gli altri casi, l'onda interferirebbe con se stessa in modo distruttivo, annullandosi.

Questa condizione spiega perché solo certi raggi (e quindi certe energie) sono permessi: sono gli unici che soddisfano il requisito per un'onda stazionaria. Il numero quantico intero  $n$  di Bohr smetteva di essere un'imposizione arbitraria e diventava una conseguenza naturale della natura ondulatoria dell'elettrone.

**Definizione 3.3** (Dualismo Onda-Particella). Tutta la materia e l'energia esibiscono proprietà sia di onda che di particella. A seconda dell'esperimento, una di queste due nature può manifestarsi in modo predominante, ma entrambe sono caratteristiche intrinseche di ogni entità fisica fondamentale.

L'ipotesi di De Broglie, confermata sperimentalmente pochi anni dopo con la diffrazione degli elettroni, spazzò via definitivamente l'immagine classica dell'elettrone come una biglia che orbita attorno al nucleo. L'elettrone non *ha* un'orbita; l'elettrone *è* un'onda di probabilità confinata attorno al nucleo, e le sue energie permesse sono le "frequenze di risonanza" di questa onda. Questa visione aprì la strada al modello quantomeccanico moderno.

### 3.7 Il Principio di Indeterminazione: Il Limite della Conoscenza

L'ipotesi di De Broglie ci lascia con un paradosso fondamentale. Nel mondo macroscopico, una particella (come una palla da biliardo) ha una posizione definita, mentre un'onda (come un'increspatura sull'acqua) è delocalizzata nello spazio. Se l'elettrone possiede una natura sia particellare che ondulatoria, cosa possiamo determinare con certezza riguardo la sua posizione e il suo moto?

La risposta, formulata nel 1927 da **Werner Heisenberg**, è una delle idee più profonde e controintuitive della fisica moderna. Egli capì che il dualismo onda-particella impone un limite fondamentale e invalicabile alla nostra conoscenza.

**Definizione 3.4** (Principio di Indeterminazione). Non è possibile conoscere simultaneamente e con precisione infinita la posizione e la quantità di moto di una particella.

Questo principio non è dovuto a strumenti di misura imperfetti, ma è una *proprietà intrinseca della natura*. Matematicamente, è espresso dalla relazione:

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

dove:

- $\Delta x$  è l'incertezza sulla posizione della particella.
- $\Delta p$  è l'incertezza sulla sua quantità di moto.

Poiché la quantità di moto è  $p = mv$ , e la massa  $m$  dell'elettrone è nota con grande precisione, l'incertezza si trasferisce sulla velocità ( $\Delta p = m\Delta v$ ). La formula diventa quindi:

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

La relazione mostra un compromesso inevitabile: maggiore è l'accuratezza con cui conosciamo la posizione ( $\Delta x$  piccolo), minore sarà l'accuratezza con cui conosciamo la sua velocità ( $\Delta v$  grande), e viceversa.

**L'Impossibilità di un'Orbita.** Questo principio demolisce completamente il concetto di orbita del modello di Bohr. Un'orbita è una traiettoria definita, che richiede la conoscenza esatta sia della posizione che della velocità in ogni istante. Il principio di Heisenberg ci dice che una tale conoscenza è impossibile.

Vediamolo con un esempio concreto. Consideriamo un elettrone in un atomo che si muove con una velocità di circa  $1.0 \times 10^6$  m/s. Supponiamo di riuscire a misurare questa velocità con un'incertezza dell'1%, un valore molto piccolo.

- Massa dell'elettrone ( $m_e$ ) =  $9.109 \times 10^{-31}$  kg
- Incertezza sulla velocità ( $\Delta v$ ) =  $0.01 \times (1.0 \times 10^6 \text{ m/s}) = 1.0 \times 10^4$  m/s

Possiamo ora calcolare l'incertezza minima sulla sua posizione ( $\Delta x$ ):

$$\begin{aligned}\Delta x &\geq \frac{h}{4\pi m_e \Delta v} \\ \Delta x &\geq \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4\pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.0 \times 10^4 \text{ m/s})} \\ \Delta x &\geq \frac{6.626 \times 10^{-34}}{1.145 \times 10^{-25}} \text{ m} \\ \Delta x &\geq 5.8 \times 10^{-9} \text{ m}\end{aligned}$$

Il risultato è sconcertante. Il raggio tipico di un atomo è dell'ordine di  $10^{-10}$  m. La nostra incertezza sulla posizione dell'elettrone ( $\approx 6 \times 10^{-9}$  m) è quasi **60 volte più grande del diametro dell'atomo stesso!**

Non solo non possiamo conoscere la posizione precisa dell'elettrone, ma non possiamo nemmeno sapere con certezza se si trovi all'interno dell'atomo. Parlare di una "traiettoria" o di un'"orbita" definita per l'elettrone non ha alcun senso fisico. Dobbiamo abbandonare l'idea di descrivere la posizione dell'elettrone e accontentarci di descrivere la **probabilità** di trovarlo in una certa regione dello spazio.

### 3.8 Il Modello Quantomeccanico dell'Atomo

Il dualismo onda-particella di De Broglie e il principio di indeterminazione di Heisenberg ci hanno portato a un punto di non ritorno. L'immagine di un elettrone come una particella che percorre un'orbita definita è fisicamente insostenibile. Dobbiamo abbandonare ogni tentativo di descrivere la *traiettoria* dell'elettrone e cercare invece di descrivere il suo *comportamento ondulatorio* all'interno dell'atomo.

Nel 1926, il fisico austriaco **Erwin Schrödinger** sviluppò un'equazione che divenne il fondamento del nuovo modello atomico. Invece di descrivere il moto di una particella, l'equazione di Schrödinger descrive l'evoluzione della "materia-onda" associata all'elettrone, tenendo conto dell'attrazione del nucleo.



### 3.8.1 La Funzione d'Onda e il Concetto di Orbitale

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per un elettrone in un atomo è una **funzione d'onda**, rappresentata dal simbolo  $\psi$  (lettera greca "psi").

**La Funzione d'Onda ( $\psi$ ).** La funzione d'onda  $\psi$  è una funzione matematica che contiene tutte le informazioni sul comportamento ondulatorio dell'elettrone. Tuttavia,  $\psi$  stessa non ha un significato fisico diretto e può assumere valori sia positivi che negativi.

**La Densità di Probabilità ( $\psi^2$ ).** Il significato fisico emerge dal **quadrato della funzione d'onda**,  $\psi^2$ . Secondo l'interpretazione di Max Born, il valore di  $\psi^2$  in un certo punto dello spazio è proporzionale alla **probabilità di trovare l'elettrone in quel punto**. Questo concetto, noto come **densità di probabilità**, è la risposta all'indeterminazione di Heisenberg: non possiamo sapere dove *si trova* l'elettrone, ma possiamo calcolare dove è *più probabile* che si trovi. Una regione dello spazio dove  $\psi^2$  è elevata è una regione ad alta probabilità di trovare l'elettrone.

**L'Orbitale Atomico.** Risolvendo l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno, non si ottiene una singola soluzione, ma un intero insieme di funzioni d'onda, ognuna corrispondente a un livello energetico permesso per l'elettrone.

**Definizione 3.5 (Orbitale Atomico).** Un **orbitale atomico** è una funzione d'onda ( $\psi$ ) che descrive lo stato di un elettrone in un atomo. Geometricamente, un orbitale rappresenta la regione di spazio attorno al nucleo in cui la probabilità di trovare l'elettrone è elevata (tipicamente il 90%).

È fondamentale distinguere tra **orbita** (il concetto classico e superato di una traiettoria piana e definita) e **orbitale** (il concetto quantomeccanico di una regione di probabilità tridimensionale).

### 3.8.2 I Numeri Quantici

Ogni orbitale (cioè ogni soluzione dell'equazione di Schrödinger) è univocamente definito da un insieme di tre numeri interi o semi-interi, chiamati **numeri quantici**. Essi specificano l'energia, la forma e l'orientamento spaziale dell'orbitale.

I tre numeri quantici che definiscono un orbitale sono:

1. **Il numero quantico principale ( $n$ ):** Definisce il livello energetico principale e la dimensione dell'orbitale. Corrisponde concettualmente al numero quantico del modello di Bohr.
2. **Il numero quantico del momento angolare (o azimutale,  $l$ ):** Definisce la forma tridimensionale dell'orbitale (sferica, a doppio lobo, ecc.).
3. **Il numero quantico magnetico ( $m_l$ ):** Definisce l'orientamento dell'orbitale nello spazio rispetto a un campo magnetico esterno.

Questi numeri, derivati matematicamente dall'equazione fondamentale, forniscono l'"indirizzo" completo di un elettrone all'interno dell'atomo, descrivendo non il suo moto, ma la distribuzione della sua probabilità nello spazio.

**Il Numero Quantico del Momento Angolare ( $l$ ) e la Forma degli Orbitali** Mentre il numero quantico principale ( $n$ ) definisce il livello energetico e la dimensione generale di un orbitale, il **numero quantico del momento angolare (o azimutale)**, indicato con  $l$ , ne determina la **forma tridimensionale**.

Per un dato valore di  $n$ , il numero quantico  $l$  può assumere qualsiasi valore intero da **0** a  $n - 1$ .

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

Ogni valore di  $l$  corrisponde a un "sottolivello" energetico e a una forma specifica di orbitale. Per convenzione, ai valori di  $l$  vengono associate delle lettere, che derivano storicamente dalla descrizione delle linee spettrali:

- $l = 0 \rightarrow$  orbitale **s** (dall'inglese *sharp*)
- $l = 1 \rightarrow$  orbitale **p** (dall'inglese *principal*)
- $l = 2 \rightarrow$  orbitale **d** (dall'inglese *diffuse*)
- $l = 3 \rightarrow$  orbitale **f** (dall'inglese *fundamental*)

Analizziamo ora le caratteristiche dei principali tipi di orbitali.

**Orbitali s ( $l = 0$ ).** Per  $l = 0$ , l'unico valore possibile per il numero quantico magnetico è  $m_l = 0$ . Questo significa che per ogni livello energetico  $n$ , esiste **un solo orbitale s**. Tutti gli orbitali s hanno **simmetria sferica**: la probabilità di trovare l'elettrone dipende solo dalla distanza dal nucleo, non dalla direzione.

- Il numero di **nodi radiali** (superfici sferiche a probabilità zero) per un orbitale ns è dato da  $n - 1$ .
- All'aumentare di  $n$ , l'orbitale s diventa più grande, la densità elettronica più diffusa e la probabilità di trovare l'elettrone lontano dal nucleo aumenta.

**Orbitali p ( $l = 1$ ).** Questi orbitali esistono solo per  $n \geq 2$  (poiché  $l$  deve essere minore di  $n$ ). Per  $l = 1$ , i valori permessi per  $m_l$  sono  $-1, 0, +1$ . Ciò significa che per ogni livello energetico  $n \geq 2$ , esistono **tre orbitali p** degeneri (cioè con la stessa energia).

- Gli orbitali p hanno una forma a **doppio lobo**, con le due regioni di alta probabilità separate da un **piano nodale** che passa per il nucleo.
- I tre orbitali p sono orientati lungo i tre assi cartesiani ( $p_x, p_y, p_z$ ) e sono ortogonali tra loro.

**Orbitali d ( $l = 2$ ).** Questi orbitali esistono solo per  $n \geq 3$ . Per  $l = 2$ , i valori permessi per  $m_l$  sono  $-2, -1, 0, +1, +2$ , il che significa che esistono **cinque orbitali d** degeneri per ogni livello energetico  $n \geq 3$ . Le loro forme sono più complesse:

- Quattro dei cinque orbitali d hanno una **forma a quadrifoglio**, con quattro lobi di densità elettronica e due piani nodali perpendicolari tra loro.
- Il quinto orbitale (convenzionalmente  $d_{z^2}$ ) ha una forma peculiare: due lobi principali lungo l'asse z e un anello o **toro** di densità elettronica nel piano xy.

### 3.8.3 Il Quarto Numero Quantico: Lo Spin Elettronico

I tre numeri quantici ( $n, l, m_l$ ) definiscono un orbitale, descrivendo l'energia, la forma e l'orientamento della regione di probabilità in cui si trova un elettrone. Tuttavia, questo quadro non è ancora completo. Un esperimento cruciale, condotto da Otto Stern e Walther Gerlach nel 1922, ha rivelato l'esistenza di un'ulteriore proprietà quantistica dell'elettrone.

**L'Esperimento di Stern-Gerlach.** Nell'esperimento, un fascio di atomi di idrogeno (nello stato fondamentale, con l'elettrone in un orbitale 1s) viene fatto passare attraverso un campo magnetico non uniforme. Poiché l'elettrone si trova in un orbitale s ( $l = 0$ ), non possiede momento angolare orbitale e, secondo la teoria, non dovrebbe avere un momento magnetico associato al suo moto. Di conseguenza, il fascio di atomi neutri dovrebbe attraversare il campo senza subire deviazioni.

L'esperimento, invece, mostrò un risultato sorprendente: il fascio si divideva nettamente in **due fasci distinti**. Questo poteva essere spiegato solo se l'elettrone stesso possedesse un **momento magnetico intrinseco**, indipendente dal suo moto orbitale.

**Lo Spin: una Proprietà Quantistica.** Per spiegare questa proprietà, è stata introdotta l'idea dello **spin elettronico**. L'analogia classica è quella di una particella carica che ruota su se stessa, generando un piccolo campo magnetico. I due fasci osservati corrisponderebbero ai due possibili "sensi di rotazione" (orario e antiorario), che producono campi magnetici di orientamento opposto.

È fondamentale sottolineare che questa è solo un'analogia. L'elettrone è una particella puntiforme e non può "ruotare" in senso classico. Lo spin è una **proprietà quantistica intrinseca**, come la carica o la massa, che non ha un vero equivalente nel mondo macroscopico.

Come altre proprietà quantistiche, lo spin è quantizzato.

**Definizione 3.6** (Numero Quantico di Spin ( $m_s$ )). Il **numero quantico di spin** ( $m_s$ ) descrive il momento magnetico intrinseco di un elettrone. Può assumere solo due valori possibili:

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

Questi due stati sono spesso indicati come **"spin-up"** ( $m_s = +1/2$ ) e **"spin-down"** ( $m_s = -1/2$ ) e sono rappresentati simbolicamente con le frecce  $\uparrow$  e  $\downarrow$ .

Con l'introduzione dello spin, la descrizione dello stato di un elettrone in un atomo è finalmente completa. Ogni elettrone è ora definito da un insieme unico di **quattro numeri quantici**: ( $n, l, m_l, m_s$ ), che ne specificano il livello energetico, la forma dell'orbitale, il suo orientamento spaziale e il suo momento magnetico intrinseco.

## 3.9 Costruire Atomi: Le Regole di Riempimento degli Orbitali

Finora, il nostro viaggio ci ha fornito un quadro completo per descrivere lo stato di un singolo elettrone in un atomo: un insieme di quattro numeri quantici ( $n, l, m_l, m_s$ ) che definiscono il suo orbitale e il suo spin. Ma come si organizza la materia quando sono presenti più elettroni? Come si dispongono per formare gli elementi che conosciamo?

La risposta risiede in un insieme di tre regole fondamentali che governano il "riempimento" degli orbitali atomici, permettendoci di determinare la struttura elettronica di qualsiasi atomo.

### 3.9.1 Le Tre Regole Fondamentali

**1. Il Principio di Esclusione di Pauli.** La prima regola stabilisce un limite fondamentale sulla "capienza" di ogni orbitale. Fu formulata dal fisico austriaco Wolfgang Pauli.

**Definizione 3.7** (Principio di Esclusione di Pauli). Afferma che due elettroni nello stesso atomo non possono avere gli stessi quattro numeri quantici.

La conseguenza diretta di questo principio è potentissima: poiché un orbitale è definito dai tre numeri quantici  $n, l, m_l$ , gli elettroni che occupano lo stesso orbitale devono necessariamente avere numeri quantici di spin ( $m_s$ ) diversi. Dato che i valori di spin possibili sono solo due ( $+1/2$  e  $-1/2$ ), se ne deduce che **un orbitale può contenere al massimo due elettroni**, e questi devono avere spin opposti (spin "accoppiati",  $\uparrow\downarrow$ ).

**2. Il Principio di Aufbau.** Questa regola, il cui nome deriva dal tedesco e significa "costruzione", ci fornisce l'ordine in cui gli orbitali vengono riempiti.

**Definizione 3.8** (Principio di Aufbau). Afferma che gli elettroni riempiono gli orbitali partendo da quelli a energia più bassa.

In generale, l'energia degli orbitali aumenta con il numero quantico principale  $n$  e, all'interno dello stesso livello, con il numero quantico azimutale  $l$ . L'ordine di riempimento segue la sequenza:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$$

Notare che, a partire dal terzo livello, l'ordine non è più così intuitivo (ad esempio, l'orbitale 4s viene riempito prima dei 3d perché ha un'energia leggermente inferiore).

**3. La Regola di Hund.** L'ultima regola gestisce il riempimento degli orbitali degeneri, cioè orbitali che hanno la stessa energia (come i tre orbitali p o i cinque orbitali d).

**Definizione 3.9** (Regola di Hund). Afferma che, quando orbitali degeneri (con la stessa energia) sono disponibili, gli elettroni si distribuiscono in modo da occupare il massimo numero di orbitali con spin paralleli, prima di accoppiarsi.

In altre parole, gli elettroni preferiscono stare "da soli" in orbitali diversi piuttosto che accoppiarsi nello stesso orbitale, se ne hanno la possibilità. Questa disposizione con il massimo numero di spin paralleli ( $\uparrow\uparrow\uparrow$ ) corrisponde allo stato di minima energia, poiché minimizza la repulsione elettrostatica tra gli elettroni.

### 3.9.2 La Configurazione Elettronica: La Carta d'Identità di un Atomo

L'applicazione congiunta di queste tre regole ci permette di determinare la distribuzione degli elettroni nei vari orbitali di un atomo.

**Definizione 3.10** (Configurazione elettronica). La distribuzione degli elettroni nei vari orbitali di un atomo.

La notazione standard per una configurazione elettronica è  $nl^x$ , dove  $n$  è il livello energetico,  $l$  è il tipo di orbitale (s, p, d, f) e  $x$  è il numero di elettroni in quel sottolivello.

**Elettroni Interni e di Valenza: La Chiave della Chimica.** Per atomi con molti elettroni, scrivere la configurazione completa può essere lungo. Si usa spesso una notazione abbreviata che evidenzia gli elettroni più importanti per il comportamento chimico.

**Definizione 3.11** (Elettroni interni). Gli elettroni che riempiono tutti i livelli energetici inferiori di un atomo, corrispondenti alla configurazione del gas nobile precedente.

**Definizione 3.12** (Elettroni di valenza). Gli elettroni più esterni di un atomo che partecipano alla formazione dei legami chimici.

Ad esempio, la configurazione completa del Sodio (Na,  $Z=11$ ) è  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . La configurazione  $1s^2 2s^2 2p^6$  è quella del gas nobile Neon (Ne). Possiamo quindi scrivere la configurazione del Sodio in forma abbreviata come **[Ne]  $3s^1$** . In questo caso, i 10 elettroni rappresentati da [Ne] sono gli **elettroni interni**, mentre l'elettrone  $3s^1$  è l'**elettrone di valenza**.

Sono proprio gli elettroni di valenza a determinare la reattività chimica, la formazione dei legami e, in ultima analisi, le proprietà macroscopiche degli elementi e dei composti. Con queste regole, il modello quantomeccanico non solo descrive la struttura interna dell'atomo, ma fornisce anche il fondamento teorico per comprendere l'intera Tavola Periodica e il mondo della chimica.

## 4 Tavola Periodica e Proprietà Periodiche

La configurazione elettronica, derivata dai principi della meccanica quantistica, non è solo una descrizione astratta. È la chiave per comprendere la **Tavola Periodica**, una disposizione sistematica degli elementi che rivela schemi ricorrenti (o "periodici") nelle loro proprietà.

### 4.1 Struttura e Classificazione della Tavola Periodica

La tavola periodica organizza gli elementi in base al numero atomico crescente, raggruppandoli in righe e colonne.

- Un **Periodo** è una riga orizzontale e corrisponde al riempimento di un nuovo livello energetico principale ( $n$ ).
- Un **Gruppo** è una colonna verticale e raggruppa elementi con la stessa configurazione elettronica di valenza, che di conseguenza hanno proprietà chimiche simili.

In base alle loro proprietà, gli elementi si classificano in tre grandi categorie:

- **Metalli:** Lucenti, duttili, malleabili, buoni conduttori di calore ed elettricità. Tendono a perdere elettroni per formare cationi. Occupano la maggior parte della tavola periodica.
- **Non-metalli:** Generalmente opachi, fragili e cattivi conduttori. Tendono ad acquistare elettroni per formare anioni o a dividerli. Si trovano nella parte in alto a destra della tavola.
- **Metalloidi:** Hanno proprietà intermedie tra metalli e non-metalli. Si trovano lungo la linea a "scalinata" che separa i metalli dai non-metalli.

### 4.2 Il Raggio Atomico: La Dimensione degli Elementi

A causa della natura ondulatoria dell'elettrone, un atomo non ha un confine netto. Il **raggio atomico** è quindi definito operativamente come la metà della distanza tra i nuclei di due atomi identici legati tra loro. La sua grandezza è determinata da due fattori principali: il **numero quantico principale** ( $n$ ) e la **carica nucleare effettiva** ( $Z_{\text{eff}}$ ), ovvero la carica positiva netta percepita da un elettrone di valenza dopo la schermatura degli elettroni interni.

**Andamento Periodico.**

- **Lungo un gruppo (dall'alto verso il basso):** Il raggio **aumenta**. Il fattore dominante è l'aumento di  $n$ , che colloca gli elettroni di valenza in gusci progressivamente più grandi e distanti dal nucleo.
- **Lungo un periodo (da sinistra a destra):** Il raggio **diminuisce**.  $n$  rimane costante, ma  $Z_{\text{eff}}$  aumenta perché la carica nucleare cresce senza un'efficace schermatura aggiuntiva. Gli elettroni sono attratti più fortemente, contraendo l'atomo.

The figure shows a periodic table where the size of the black dots represents the atomic radius. The dots are largest for elements on the left (alkali metals) and bottom (fracture metals), and smallest for elements on the right (noble gases) and top (hydrogen, helium). This visualizes the trend that atomic radius increases from top-right to bottom-left.

Figura 4: Andamento del raggio atomico nella Tavola Periodica

**Raggio Ionico e Serie Isoelettroniche.** Il raggio cambia quando un atomo forma uno ione.

- I **cationi** (ioni positivi) sono *più piccoli* dell'atomo neutro da cui derivano, perché la perdita di elettroni riduce la repulsione e aumenta l'attrazione netta sui restanti.
- Gli **anioni** (ioni negativi) sono *più grandi* dell'atomo neutro, perché l'aggiunta di elettroni aumenta la repulsione e "gonfia" la nuvola elettronica.

**Definizione 4.1** (Serie Isoelettronica). Una serie di atomi e ioni che possiedono la stessa configurazione elettronica. All'interno di una serie isoelettronica, il raggio **diminuisce** all'aumentare della carica nucleare ( $Z$ ), poiché un numero maggiore di protoni attrae lo stesso numero di elettroni con più forza.

### 4.3 Energia di Ionizzazione (EI): La Tendenza a Perdere Elettroni

**Definizione 4.2** (Energia di Ionizzazione). L'energia minima necessaria per rimuovere un mole di elettroni da un mole di atomi o ioni allo stato gassoso.

È una misura di quanto "tenacemente" un atomo trattiene i suoi elettroni. Gli atomi con bassa EI formano facilmente cationi (proprietà metallica).

### Andamento Periodico.

- **Lungo un gruppo:** L'EI **diminuisce**. L'elettrone di valenza è più lontano dal nucleo ( $n$  maggiore) e meglio schermato, quindi è più facile da rimuovere.
- **Lungo un periodo:** L'EI **aumenta**. La  $Z_{\text{eff}}$  crescente e il raggio minore indicano che l'elettrone è trattenuto più saldamente, richiedendo più energia per essere rimosso.

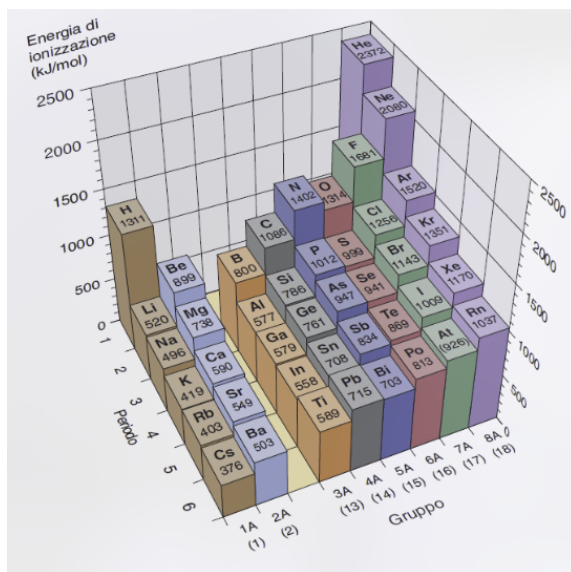


Figura 5: Andamento dell'energia di ionizzazione nella Tavola Periodica

## 4.4 Affinità Elettronica (AE): La Tendenza ad Acquistare Elettroni

**Definizione 4.3** (Affinità Elettronica). La variazione di energia che si verifica quando un mole di elettroni viene aggiunto a un mole di atomi o ioni allo stato gassoso.

Un valore di AE molto negativo (esotermico) indica una forte tendenza ad acquistare un elettrone e formare un anione (proprietà non-metallica).

**Andamento Periodico.** L'andamento è meno regolare dell'EI, ma in generale:

- **Lungo un periodo:** L'AE tende a diventare **più negativa**. L'aumento della  $Z_{\text{eff}}$  fa sì che il nucleo attragga più fortemente un elettrone aggiuntivo. Gli alogeni (Gruppo 17) hanno i valori di AE più negativi.



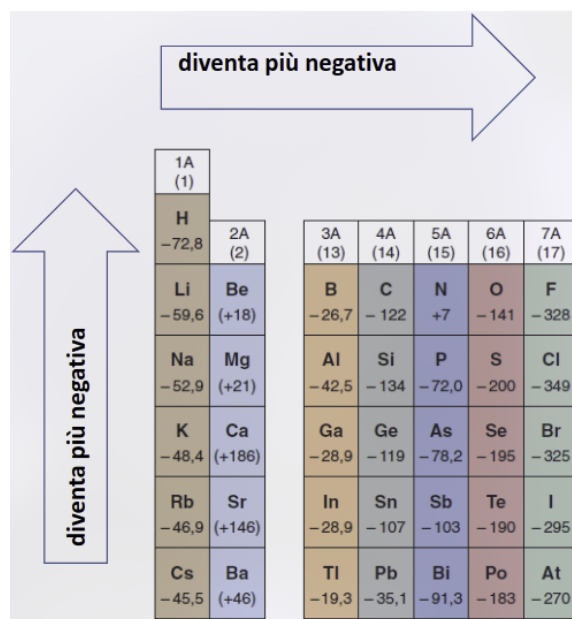


Figura 6: Andamento dell'affinità elettronica nella Tavola periodica

#### 4.5 Elettronegatività: La Competizione per gli Elettroni di Legame

Questa proprietà, introdotta da Linus Pauling, unifica le tendenze a trattenere i propri elettroni (EI) e ad attrarne di nuovi (AE) in un unico concetto, fondamentale per il legame chimico.

**Definizione 4.4** (Elettronegatività). La capacità relativa di un atomo, in una molecola, di attrarre a sé gli elettroni condivisi in un legame chimico.

**Andamento Periodico.** L'elettronegatività segue un andamento chiaro:

- **Aumenta** lungo un periodo e **diminuisce** scendendo lungo un gruppo.

Il Fluoro (F) è l'elemento più elettronegativo, mentre il Francio (Fr) è il meno elettronegativo.

#### 4.6 Conclusione: Dai Quanti alla Chimica

Le proprietà periodiche non sono un insieme di regole arbitrarie da memorizzare. Sono la manifestazione macroscopica e diretta dei principi della meccanica quantistica. La dimensione di un atomo, la sua tendenza a cedere o acquistare elettroni, e la sua capacità di attrarre elettroni in un legame dipendono tutte, in ultima analisi, dalla struttura elettronica dettata dai numeri quantici e dall'equilibrio tra l'attrazione nucleare e la repulsione elettronica. Questa comprensione ci fornisce gli strumenti per predire non solo le proprietà dei singoli elementi, ma anche la natura dei legami che essi formano tra loro, argomento che affronteremo nel prossimo capitolo.

## 5 Il Legame Chimico e la Struttura Molecolare

Nel capitolo precedente abbiamo visto come la meccanica quantistica determini la configurazione elettronica degli atomi. Ora esploreremo come questa configurazione guidi gli atomi a interagire tra loro, formando le unità strutturali della materia: le molecole e i composti.

### 5.1 Perché si Formano i Legami Chimici?

La risposta fondamentale è la stabilità. Gli atomi si legano tra loro per raggiungere uno stato di energia più basso. Questo avviene tipicamente quando raggiungono una configurazione elettronica del guscio di valenza simile a quella di un gas nobile, solitamente con otto elettroni (la **regola dell'ottetto**).

**Definizione 5.1** (Legame Chimico). Una forza di attrazione che tiene uniti due o più atomi, ioni o molecole, risultando in una disposizione energeticamente più stabile.

### 5.2 Tipi di Legame Chimico Intramolecolare

Esistono tre strategie principali con cui gli atomi possono raggiungere la stabilità, che danno origine a tre tipi di legami primari (o intramolecolari).

**Il Legame Covalente: Condivisione di Elettroni.** Si forma tipicamente tra atomi di non-metalli, che hanno elettronegatività simile ed elevata. Invece di cedere o acquistare elettroni, li mettono in comune.

**Definizione 5.2** (Legame Covalente). Una forza di attrazione tra i nuclei di due atomi e la coppia (o le coppie) di elettroni che essi condividono.

Gli elettroni condivisi formano una **coppia di legame**. Gli elettroni di valenza che non partecipano al legame formano una **coppia solitaria** (o di non legame).

#### Proprietà del Legame Covalente.

- **Ordine di legame:** È il numero di coppie di elettroni condivise. Un ordine di 1 corrisponde a un legame singolo, 2 a un legame doppio, 3 a un legame triplo.
- **Lunghezza di legame:** È la distanza tra i nuclei degli atomi legati. Aumenta con le dimensioni degli atomi.
- **Energia di legame:** È l'energia necessaria per rompere 1 mole di un dato legame in fase gassosa. È una misura della forza del legame.

Per una data coppia di atomi, all'aumentare dell'ordine di legame, la lunghezza di legame *diminuisce* e l'energia di legame *aumenta*. Un legame più corto è un legame più forte.

**Polarità del Legame Covalente.** Se gli atomi hanno elettronegatività diversa, la condivisione non è equa.

**Definizione 5.3** (Legame Covalente Polare). Un legame in cui la coppia di elettroni è attratta più fortemente dall'atomo più elettronegativo. Questo crea una parziale carica negativa ( $\delta^-$ ) su quest'ultimo e una parziale carica positiva ( $\delta^+$ ) sull'altro.

La misura di questa polarità è il **momento di dipolo** del legame.

**Il Legame Ionico: Trasferimento di Elettroni.** Si forma tra atomi con grande differenza di elettronegatività (tipicamente un metallo e un non-metallo).

**Definizione 5.4** (Legame Ionico). La forza di attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta (cationi e anioni), formati in seguito al trasferimento di uno o più elettroni.

La forza di questo legame in un solido ionico è misurata dall'**energia reticolare**: l'energia richiesta per separare 1 mole del solido nei suoi ioni gassosi.

**Il Bilancio Energetico del Legame Ionico: Il Ciclo di Born-Haber.** A prima vista, la formazione di un legame ionico sembra energeticamente sfavorevole. Ad esempio, per formare una coppia di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  partendo dagli atomi neutri, dobbiamo considerare i seguenti costi e guadagni energetici:

1. **Costo 1: Energia di Ionizzazione (EI).** Fornire energia per strappare un elettrone al sodio (processo fortemente endotermico).
2. **Guadagno 1: Affinità Elettronica (AE).** L'energia rilasciata quando il cloro acquista l'elettrone (processo esotermico, ma non sufficiente a compensare l'EI).

Se ci fermassimo qui, il bilancio totale sarebbe positivo (endotermico) e la reazione non avverrebbe spontaneamente. Manca il pezzo più importante.

3. **Guadagno 2: Energia Reticolare.** Una volta formati gli ioni gassosi  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , essi si attraggono potentemente per formare un reticolo cristallino solido ( $\text{NaCl}$ ). Questo processo rilascia un'enorme quantità di energia, l'energia reticolare.

La stabilità di un composto ionico è quindi dovuta al fatto che l'immensa energia rilasciata dalla formazione del reticolo cristallino **supera ampiamente** i costi energetici necessari per creare gli ioni. Il ciclo di Born-Haber è lo strumento che permette di analizzare quantitativamente questo bilancio, un'applicazione che esploreremo in dettaglio nel capitolo sulla termodinamica.

**Il Legame Metallico: Elettroni Delocalizzati.** È caratteristico dei metalli.

**Definizione 5.5** (Legame Metallico). L'attrazione tra un reticolo ordinato di cationi metallici e un "mare" di elettroni di valenza delocalizzati, liberi di muoversi attraverso l'intero cristallo.

### 5.3 Modellizzare i Legami: Le Strutture di Lewis

Per visualizzare la disposizione degli elettroni di valenza e i legami in una molecola, usiamo le strutture di Lewis.

**Definizione 5.6** (Formula di Lewis). Una rappresentazione bidimensionale che mostra i simboli degli elementi, le loro coppie di legame e le loro coppie solitarie.

Quando si disegna una struttura di Lewis, l'obiettivo è soddisfare la regola dell'ottetto per ogni atomo (con alcune eccezioni). Per valutare la plausibilità di una struttura, si può calcolare la **carica formale** di ogni atomo, che è la carica che esso avrebbe se gli elettroni di legame fossero equamente condivisi. Le strutture con cariche formali più vicine a zero sono generalmente le più stabili.

## 5.4 Dalla Formula alla Forma: La Teoria VSEPR

Le strutture di Lewis sono un ottimo strumento, ma sono piatte. Per comprendere le proprietà di una molecola, dobbiamo conoscerne la forma tridimensionale. Il modello VSEPR (dall'inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, "repulsione tra le coppie di elettroni del livello di valenza") ci permette di predire questa forma.

Il principio fondamentale della teoria VSEPR è semplice: i **gruppi di elettroni** di valenza attorno a un atomo centrale si dispongono nello spazio il più lontano possibile gli uni dagli altri per minimizzare la repulsione elettrostatica.

Un gruppo di elettroni può essere:

- Una coppia solitaria (o di non legame).
- Un legame singolo.
- Un legame doppio o un legame triplo (contano sempre come un'unica regione di densità elettronica).

È fondamentale distinguere tra la **geometria dei gruppi elettronici**, che descrive la disposizione di tutti i gruppi (legami e coppie solitarie), e la **geometria molecolare**, che descrive la disposizione dei soli nuclei atomici. La presenza di coppie solitarie modifica la geometria molecolare rispetto a quella dei gruppi elettronici. La Tabella 2 riassume le geometrie più comuni.

Tabella 2: Geometrie molecolari secondo il modello VSEPR.

Gruppi Elettronici	Coppie Solitarie	Geometria Molecolare	Angoli Ideali	Esempio
2	0	Lineare	180°	CO <sub>2</sub>
3	0	Trigonale planare	120°	BF <sub>3</sub>
3	1	Angolare (o piegata)	< 120°	SO <sub>2</sub>
4	0	Tetraedrica	109.5°	CH <sub>4</sub>
4	1	Piramidale trigonale	≈ 107°	NH <sub>3</sub>
4	2	Angolare (o piegata)	≈ 104.5°	H <sub>2</sub> O
5	0	Bipiramidale trigonale	90°, 120°	PCl <sub>5</sub>
5	1	Ad altalena (seesaw)	< 90°, < 120°	SF <sub>4</sub>
5	2	A forma di T	< 90°	ClF <sub>3</sub>
5	3	Lineare	180°	XeF <sub>2</sub>
6	0	Ottaedrica	90°	SF <sub>6</sub>
6	1	Piramidale a base quadrata	< 90°	BrF <sub>5</sub>
6	2	Planare quadrata	90°	XeF <sub>4</sub>

**La Distorsione degli Angoli di Legame.** Gli angoli elencati nella tabella sono "ideali". Nella realtà, essi sono spesso distorti dalla presenza di coppie solitarie o legami multipli. Il motivo è che non tutti i gruppi elettronici esercitano la stessa repulsione. L'ordine di repulsione è:

Coppia solitaria – Coppia solitaria > Coppia solitaria – Coppia di legame > Coppia di legame – Coppia di legame

Una coppia solitaria occupa più spazio di una coppia di legame perché è attratta da un solo nucleo. Di conseguenza, "spinge" le coppie di legame, comprimendo gli angoli tra di esse.

- **CH<sub>4</sub>**: 4 gruppi di legame, 0 coppie solitarie. L'angolo è l'ideale 109.5°.
- **NH<sub>3</sub>**: 3 gruppi di legame, 1 coppia solitaria. La coppia solitaria comprime gli angoli H-N-H a circa 107°.
- **H<sub>2</sub>O**: 2 gruppi di legame, 2 coppie solitarie. La repulsione ancora maggiore riduce l'angolo H-O-H a circa 104.5°.

## 5.5 Dalla Formula alla Forma: La Teoria VSEPR

Le strutture di Lewis sono un ottimo strumento, ma sono piatte. Per comprendere le proprietà di una molecola, dobbiamo conoscerne la forma tridimensionale. Il modello VSEPR ci permette di predire questa forma, basandosi sul principio che i gruppi di elettroni di valenza attorno a un atomo centrale si dispongono per minimizzare la repulsione reciproca.

## 5.6 Spiegare la Forma: La Teoria del Legame di Valenza (VB)

La teoria VSEPR predice con successo le geometrie molecolari, ma non spiega la natura quantomeccanica dei legami che le generano. La **Teoria del Legame di Valenza (VB)** fornisce questa spiegazione, descrivendo come gli orbitali atomici interagiscono per formare legami covalenti.

**Principi Fondamentali.** Il principio centrale è che un legame covalente si forma quando gli orbitali atomici di due atomi, ciascuno contenente un elettrone spaiato, si **sovrappongono** nello spazio. Questa sovrapposizione permette ai due elettroni di appaiarsi con spin opposti, concentrando la densità elettronica tra i due nuclei e abbassando l'energia del sistema. La forza del legame è proporzionale al grado di sovrapposizione.

**Ibridazione degli Orbitali.** Per spiegare le geometrie osservate (es. tetraedrica nel metano), la VBT introduce il concetto di **ibridazione**. È un processo matematico in cui gli orbitali atomici di valenza di un atomo si "mescolano" per formare un nuovo set di **orbitali ibridi**, equivalenti in energia e orientati nello spazio per massimizzare la sovrapposizione e minimizzare la repulsione.

Tabella 3: Tipi comuni di ibridazione e geometrie risultanti.

Ibridazione	Orbitali Combinati	N° Orbitali Ibridi	Geometria Elettronica	Esempio
sp	1s + 1p	2	Lineare (180°)	BeCl <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	1s + 2p	3	Trigonale planare (120°)	BF <sub>3</sub>
sp <sup>3</sup>	1s + 3p	4	Tetraedrica (109.5°)	CH <sub>4</sub>

**Legami Sigma ( $\sigma$ ) e Pi ( $\pi$ ).** La VBT distingue due tipi di legame basati sulla modalità di sovrapposizione:

- **Legame Sigma ( $\sigma$ ):** Formato dalla sovrapposizione **frontale** degli orbitali lungo l'asse internucleare. È sempre il primo legame che si forma tra due atomi. Tutti i legami singoli sono legami  $\sigma$ .
- **Legame Pi ( $\pi$ ):** Formato dalla sovrapposizione **laterale** di orbitali p non ibridati, sopra e sotto l'asse del legame  $\sigma$ . Un doppio legame consiste in 1  $\sigma$  + 1  $\pi$ ; un triplo legame in 1  $\sigma$  + 2  $\pi$ .

**Successi e Limiti della VBT.** La teoria VB, con l'ibridazione, è estremamente potente e intuitiva per spiegare la geometria e la natura localizzata della maggior parte dei legami. Tuttavia, ha delle difficoltà a descrivere la delocalizzazione elettronica (come nella risonanza) e fallisce nel predire alcune proprietà fondamentali, come il magnetismo della molecola di ossigeno O<sub>2</sub>.

## 5.7 Un Modello Più Potente: La Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)

Per superare i limiti della VBT, è stata sviluppata una teoria più completa e fondamentale: la **Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)**.

**Principi Fondamentali.** La MO cambia radicalmente prospettiva: invece di considerare orbitali atomici localizzati che si sovrappongono, essa postula che gli orbitali atomici di tutti gli atomi in una molecola si **combinino** per formare un nuovo set di **orbitali molecolari (MO)** che si estendono sull'intera molecola. Gli elettroni sono quindi intrinsecamente **delocalizzati**. Quando due orbitali atomici si combinano, formano due orbitali molecolari:

- **MO Legante:** A energia più bassa, stabilizza la molecola.
- **MO Antilegante (\*):** A energia più alta, destabilizza la molecola.

**Ordine di Legame e Stabilità.** Gli elettroni di valenza riempiono questi MO in ordine di energia crescente. Da questa disposizione, possiamo calcolare l'ordine di legame.

$$\text{Ordine di Legame} = \frac{(\text{N}^\circ \text{ elettroni in MO leganti}) - (\text{N}^\circ \text{ elettroni in MO antileganti})}{2}$$

Un ordine di legame > 0 indica una molecola stabile; un ordine di legame = 0 indica che la molecola non si forma (es. He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>).

**Magnetismo Molecolare.** La teoria MO spiega brillantemente le proprietà magnetiche.

- **Molecole Paramagnetiche:** Hanno elettroni spaiati nei loro MO e sono attratte da un campo magnetico.
- **Molecole Diamagnetiche:** Hanno tutti gli elettroni appaiati e sono debolmente respinte da un campo magnetico.

La teoria MO, a differenza della VBT, predice correttamente che la molecola di O<sub>2</sub> è **paramagnetica**, poiché il suo diagramma MO mostra due elettroni spaiati in orbitali antileganti.

## 5.8 Polarità delle Molecole e Forze Intermolecolari

La forma di una molecola è cruciale per determinarne la polarità complessiva. Una molecola con legami polari può essere **apolare** se la sua geometria simmetrica fa sì che i momenti di dipolo dei legami si annullino a vicenda (es. CO<sub>2</sub>). Se invece i momenti di dipolo non si annullano, la molecola è **polare**.

La polarità di una molecola determina il tipo e l'intensità delle forze di attrazione tra molecole vicine.

**Definizione 5.7** (Forze Intermolecolari). Forze di attrazione e repulsione tra entità molecolari. Sono significativamente più deboli dei legami intramolecolari.

Tabella 4: Proprietà di alcune molecole biatomiche del secondo periodo secondo la teoria MO.

Molecola	e <sup>-</sup> di Valenza	Ordine di Legame	Magnetismo
H <sub>2</sub>	2	1	Diamagnetico
He <sub>2</sub>	4	0	(Non esiste)
B <sub>2</sub>	6	1	Paramagnetico
C <sub>2</sub>	8	2	Diamagnetico
N <sub>2</sub>	10	3	Diamagnetico
O <sub>2</sub>	12	2	<b>Paramagnetico</b>
F <sub>2</sub>	14	1	Diamagnetico
Ne <sub>2</sub>	16	0	(Non esiste)

Le principali forze intermolecolari, in ordine decrescente di intensità tipica, sono:

- **Legame a Idrogeno:** Un'interazione dipolo-dipolo particolarmente forte che si verifica quando un atomo di H è legato a un atomo molto elettronegativo (N, O, F).
- **Forze Dipolo-Dipolo:** L'attrazione elettrostatica tra le estremità positive e negative di molecole polari.
- **Forze di Dispersione di London:** Forze attrattive deboli e temporanee causate da fluttuazioni istantanee nella distribuzione elettronica. Sono presenti in *tutte* le molecole, ma sono le uniche forze presenti tra molecole apolari.

## 5.9 Conclusione: Dalla Struttura alle Proprietà

Il tipo di legame chimico determina la struttura e la forma tridimensionale di una molecola. La forma, a sua volta, ne determina la polarità. Infine, la polarità governa le forze intermolecolari, che sono responsabili di quasi tutte le proprietà fisiche della materia che osserviamo, come il punto di ebollizione, la solubilità e la viscosità. La comprensione del legame chimico è quindi il ponte che collega il mondo invisibile degli atomi e degli elettroni alle proprietà tangibili del mondo che ci circonda.

## 6 La Mole: Contare gli Atomi e le Molecole

Nei capitoli precedenti abbiamo esplorato il mondo degli atomi e delle molecole. Ma come possiamo studiarli in laboratorio? Gli atomi sono troppo piccoli per essere visti e troppo numerosi per essere contati singolarmente. Abbiamo bisogno di un modo per collegare il mondo microscopico degli atomi al mondo macroscopico delle bilance e dei becher. Questo ponte è il concetto di **mole**.

### 6.1 La Scala delle Masse Atomiche

Prima di poter "contare" gli atomi pesandoli, abbiamo bisogno di una scala di massa relativa per essi.

**Definizione 6.1** (Unità di massa atomica (uma o u)). Un'unità di massa definita esattamente come **un dodicesimo della massa di un atomo neutro di carbonio-12** ( $^{12}\text{C}$ ).

$$1 \text{ uma} \approx 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g}$$

La massa atomica di ogni elemento riportata sulla tavola periodica è la massa media ponderata dei suoi isotopi, espressa in uma.

### 6.2 La Mole: Il Ponte tra Micro e Macro

Il problema rimane: l'uma è un'unità troppo piccola per essere usata in laboratorio. La soluzione è definire un numero specifico di particelle che, messe insieme, abbiano una massa in grammi numericamente uguale alla loro massa atomica in uma.

**Definizione 6.2** (Mole (mol)). La quantità di sostanza che contiene un numero di entità elementari (atomi, molecole, ioni, ecc.) esattamente uguale al numero di atomi presenti in 12 grammi di carbonio-12.

Questo numero, determinato sperimentalmente, è noto come Numero di Avogadro.

**Definizione 6.3** (Numero di Avogadro ( $N_A$ )). Il numero di entità elementari presenti in una mole di sostanza.

$$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ entità/mol} \quad (\text{spesso approssimato a } 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

La mole è quindi semplicemente un'unità di conteggio, come una "dozzina" (12) o un "migliaio" (1000), ma per un numero enormemente più grande.

### 6.3 La Massa Molare: La Chiave di Volta

Il concetto che lega tutto insieme è la massa molare. È la "magia" che ci permette di usare i valori della tavola periodica direttamente in grammi.

**Definizione 6.4** (Massa Molare (MM)). La massa di una mole di una sostanza, espressa in grammi per mole (g/mol).

Il punto cruciale da capire è la seguente relazione:

**La massa di una particella in uma è numericamente uguale alla massa di una mole di quelle particelle in grammi.**

- 1 atomo di Carbonio ha una massa atomica di 12.01 uma.



- 1 mole di atomi di Carbonio ha una massa molare di 12.01 g/mol.
- 1 molecola di H<sub>2</sub>O ha una massa molecolare di  $(2 \times 1.008 + 16.00) = 18.016$  uma.
- 1 mole di molecole di H<sub>2</sub>O ha una massa molare di 18.016 g/mol.

## 6.4 Calcoli con la Mole

La mole è il concetto centrale che ci permette di convertire tra le tre grandezze fondamentali della chimica: la massa (misurabile in laboratorio), il numero di moli (l'unità di conteggio chimica) e il numero di particelle (atomi o molecole).

**Massa ↔ Moli.** La massa molare (MM, in g/mol) è il fattore di conversione.

- Per convertire da massa a moli:  $n \text{ (mol)} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{MM (g/mol)}}$
- Per convertire da moli a massa:  $\text{massa (g)} = n \text{ (mol)} \times \text{MM (g/mol)}$

**Moli ↔ Numero di Particelle.** Il Numero di Avogadro ( $N_A$ ) è il fattore di conversione.

- Per convertire da moli a numero di particelle:  $N^\circ \text{ Particelle} = n \text{ (mol)} \times N_A$
- Per convertire da numero di particelle a moli:  $n \text{ (mol)} = \frac{N^\circ \text{ Particelle}}{N_A}$

**Esempio 6.1** (Calcolo delle moli di un composto). Quante molecole di acqua (H<sub>2</sub>O) ci sono in una goccia d'acqua che pesa 0.05 grammi?

1. **Calcolare la Massa Molare di H<sub>2</sub>O:**  $\text{MM} = (2 \times 1.008) + 16.00 = 18.016 \text{ g/mol}$ .
2. **Convertire la massa in moli:**

$$n = \frac{0.05 \text{ g}}{18.016 \text{ g/mol}} \approx 0.00277 \text{ mol}$$

3. **Convertire le moli in numero di molecole:**

$$N^\circ \text{ Molecole} = 0.00277 \text{ mol} \times (6.022 \times 10^{23} \text{ molecole/mol}) \approx 1.67 \times 10^{21} \text{ molecole}$$

In una singola, minuscola goccia d'acqua ci sono più di mille miliardi di miliardi di molecole. Questo dimostra perché la mole è uno strumento indispensabile per il chimico.

## 7 Reazioni Chimiche e Stechiometria

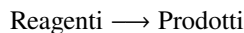
La chimica è lo studio delle trasformazioni della materia. La **stechiometria** (dal greco *stoicheion*, "elemento", e *metron*, "misura") è la branca della chimica che studia i rapporti quantitativi tra le sostanze che partecipano a una reazione chimica.

### 7.1 Il Linguaggio delle Reazioni Chimiche

Per descrivere una reazione, usiamo un linguaggio formale: l'equazione chimica.

**Definizione 7.1** (Equazione chimica). Una rappresentazione simbolica che esprime le identità e le quantità relative delle sostanze che partecipano a una trasformazione chimica o fisica.

In un'equazione, le sostanze di partenza, i **reagenti**, sono scritte a sinistra di una freccia, mentre le sostanze che si formano, i **prodotti**, sono scritte a destra.



Ad esempio, il magnesio metallico brucia in presenza di ossigeno per formare ossido di magnesio:



**Il Bilanciamento: La Legge di Conservazione della Massa.** Un'equazione chimica deve obbedire alla Legge di Conservazione della Massa: gli atomi non vengono né creati né distrutti, ma solo riorganizzati. Ciò significa che il numero di atomi di ogni elemento deve essere identico da entrambi i lati dell'equazione.

**Definizione 7.2** (Bilanciamento). Il processo di inserire dei coefficienti numerici davanti alle formule chimiche per garantire che il numero di atomi di ciascun elemento sia uguale tra reagenti e prodotti.

**Definizione 7.3** (Coefficienti Stechiometrici). I numeri posti davanti alle formule in un'equazione bilanciata. Rappresentano i rapporti relativi tra le particelle (atomi/molecole) e, su scala macroscopica, tra le **moli**.

Per bilanciare l'esempio precedente, dobbiamo porre un 2 davanti a Mg e MgO:



Ora abbiamo 2 atomi di Mg e 2 atomi di O da entrambi i lati.

### 7.2 L'Interpretazione Quantitativa dell'Equazione

Un'equazione bilanciata è una "ricetta" chimica. I coefficienti stechiometrici ci forniscono i **rapporti molari**, che sono i fattori di conversione fondamentali per tutti i calcoli stechiometrici. L'equazione  $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{MgO}$  può essere letta come:

*2 moli di Mg reagiscono con 1 mole di O<sub>2</sub> per produrre 2 moli di MgO.*

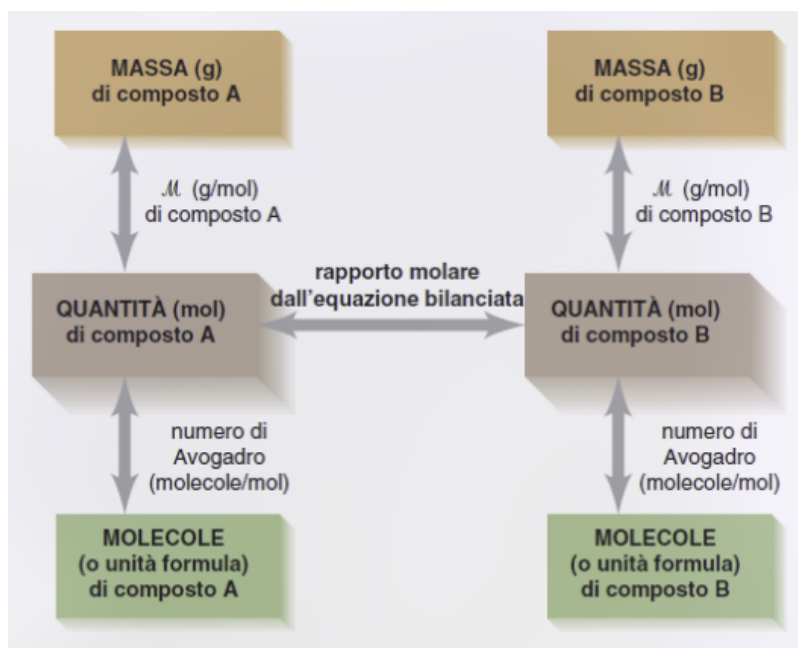


Figura 7: Relazioni quantitative in un'equazione chimica: l'equazione bilanciata fornisce i rapporti molari, che collegano le masse dei reagenti e dei prodotti.

### 7.3 Calcoli Stechiometrici

Utilizzando i rapporti molari e le masse molari, possiamo calcolare le masse di reagenti consumati o di prodotti formati in una reazione. La procedura generale è:

1. Scrivere e bilanciare l'equazione chimica.
2. Convertire la massa della sostanza nota in moli, usando la sua massa molare.
3. Usare il rapporto molare dall'equazione bilanciata per calcolare le moli della sostanza incognita.
4. Convertire le moli della sostanza incognita in massa, usando la sua massa molare.

**Formule Empiriche e Molecolari.** Per eseguire questi calcoli, è essenziale conoscere la formula corretta di un composto.

**Definizione 7.4** (Formula Empirica). La formula più semplice di un composto, che mostra il rapporto minimo tra gli atomi in numeri interi.

**Definizione 7.5** (Formula Molecolare). La formula che mostra il numero reale di atomi di ogni elemento in una molecola. È sempre un multiplo intero della formula empirica.

## 7.4 La Realtà delle Reazioni: Reagenti Limitanti e Rese

Nei problemi visti finora, abbiamo assunto che i reagenti fossero presenti nelle quantità stechiometriche esatte. In pratica, quasi mai è così.

**Definizione 7.6** (Reagente Limitante). Il reagente che si esaurisce per primo in una reazione, determinando la quantità massima di prodotto che si può formare. Gli altri reagenti sono detti **in eccesso**.

La quantità di prodotto che si può formare è sempre determinata dalla quantità iniziale del reagente limitante.

**Resa Teorica e Resa Percentuale.** Anche identificando il reagente limitante, le reazioni reali spesso non sono perfette (reazioni secondarie, perdite di prodotto, ecc.).

**Definizione 7.7** (Resa Teorica). La quantità massima di prodotto che può essere ottenuta da una data quantità di reagente limitante, calcolata teoricamente dalla stechiometria.

**Definizione 7.8** (Resa Effettiva). La quantità di prodotto che viene effettivamente ottenuta e misurata in laboratorio al termine di una reazione.

Per valutare l'efficienza di una reazione, si calcola la resa percentuale.

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{Resa Effettiva}}{\text{Resa Teorica}} \times 100\%$$

## 8 Termodinamica Chimica: Energia e Spontaneità

La termodinamica è lo studio dell'energia e delle sue trasformazioni. In chimica, ci aiuta a rispondere a due domande fondamentali su una reazione: (1) Quanta energia viene scambiata? e (2) La reazione avverrà spontaneamente?

### 8.1 Concetti Fondamentali

Per studiare l'energia, dobbiamo prima definire chiaramente i confini.

- Il **Sistema** è la parte dell'universo che stiamo studiando (es. i reagenti in un becher).
- L'**Ambiente** è tutto il resto dell'universo al di fuori del sistema.

La somma di tutte le energie (cinetiche e potenziali) delle particelle in un sistema è la sua **Energia Interna** ( $E$ ). L'energia interna, come altre grandezze termodinamiche, è una **funzione di stato**, ovvero una proprietà che dipende solo dallo stato attuale del sistema, non dal percorso seguito per raggiungerlo.

### 8.2 Prima Legge della Termodinamica: La Conservazione dell'Energia

La prima legge è un principio fondamentale: l'energia totale dell'universo è costante.

**Definizione 8.1** (Prima Legge della Termodinamica). L'energia non può essere né creata né distrutta, ma solo trasferita o convertita da una forma all'altra.

Matematicamente, ciò significa che qualsiasi variazione di energia del sistema ( $\Delta E_{\text{sistema}}$ ) deve essere bilanciata da una variazione uguale e contraria dell'ambiente ( $\Delta E_{\text{ambiente}}$ ).

$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0$$

L'energia può essere trasferita tra sistema e ambiente in due modi: come **calore** ( $q$ ), legato a differenze di temperatura, o come **lavoro** ( $w$ ), legato a un'azione meccanica. La variazione di energia interna di un sistema è quindi:  $\Delta E = q + w$ .

**L'Entalpia ( $H$ ).** La maggior parte delle reazioni chimiche avviene a pressione costante. In queste condizioni, è utile definire una funzione di stato chiamata **entalpia** ( $H$ ), che rappresenta il contenuto di calore del sistema a pressione costante.

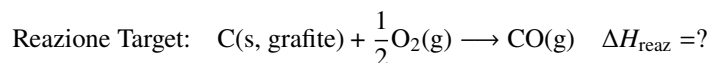
$$H = E + PV$$

La variazione di entalpia di una reazione,  $\Delta H_r = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$ , corrisponde al calore scambiato a pressione costante.

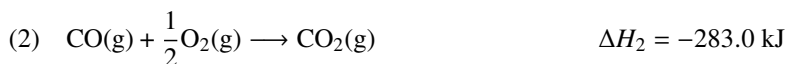
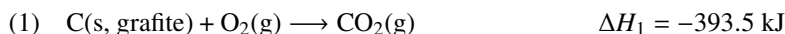
- **Processo Esotermico:** Rilascia calore nell'ambiente.  $\Delta H < 0$ .
- **Processo Endotermico:** Assorbe calore dall'ambiente.  $\Delta H > 0$ .

**La Legge di Hess.** Poiché l'entalpia è una funzione di stato, la variazione di entalpia per una reazione complessiva è la somma delle variazioni di entalpia delle singole tappe che la compongono, indipendentemente dal percorso. Questo principio, noto come **Legge di Hess**, è uno strumento potente per calcolare il  $\Delta H$  di reazioni difficili da misurare.

**Esempio 8.1** (Calcolo dell'entalpia con la legge di Hess). Supponiamo di voler calcolare l'entalpia di formazione del monossido di carbonio (CO), una reazione difficile da realizzare in modo pulito in laboratorio perché la combustione del carbonio tende a produrre anche CO<sub>2</sub>.



Tuttavia, possiamo misurare facilmente le entalpie di combustione completa sia del carbonio che del monossido di carbonio:

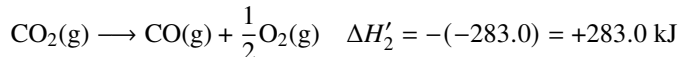


Ora, manipoliamo queste due reazioni per ottenere la nostra reazione target:

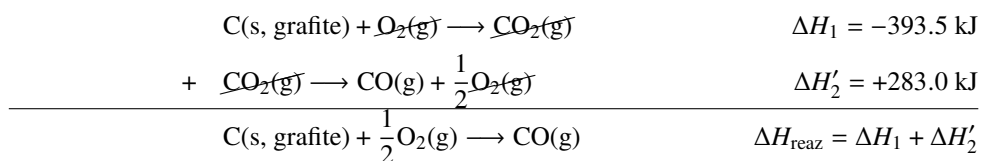
1. **Manteniamo la reazione (1) così com'è**, perché ha C(s) come reagente, proprio come la nostra reazione target.



2. **Invertiamo la reazione (2)** per avere CO(g) come prodotto. Ricordiamoci di cambiare il segno del suo  $\Delta H$ .



Ora sommiamo algebricamente le due reazioni modificate, cancellando le specie che compaiono da entrambi i lati (in questo caso, CO<sub>2</sub> e 1/2 O<sub>2</sub>):



La variazione di entalpia totale è la somma delle variazioni delle singole tappe:

$$\Delta H_{\text{reaz}} = -393.5 \text{ kJ} + 283.0 \text{ kJ} = -110.5 \text{ kJ}$$

Grazie alla Legge di Hess, abbiamo calcolato l'entalpia di formazione del monossido di carbonio senza doverla misurare direttamente.

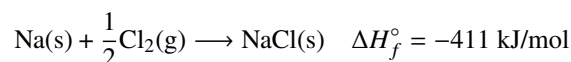
### 8.3 Applicazione della Legge di Hess: Il Ciclo di Born-Haber

La Legge di Hess è uno strumento eccezionalmente potente per calcolare variazioni di entalpia di reazioni che non possono essere misurate direttamente. Un'applicazione classica è il calcolo dell'**energia reticolare** di un composto ionico attraverso il **ciclo di Born-Haber**.

L'energia reticolare ( $\Delta H_{\text{reticolare}}$ ) è l'energia necessaria per separare una mole di un solido ionico nei suoi ioni gassosi. È la misura diretta della forza del legame ionico. Questo processo, tuttavia, è puramente teorico e non può essere misurato in laboratorio.

Il ciclo di Born-Haber risolve questo problema applicando la Legge di Hess. Si costruisce un percorso termodinamico chiuso che scompone la formazione di un composto ionico a partire dai suoi elementi allo stato standard in una serie di passaggi ipotetici di cui conosciamo l'entalpia. Poiché la variazione totale di entalpia in un ciclo è zero, possiamo calcolare l'energia reticolare come l'unico valore incognito.

**Esempio 8.2** (Il Ciclo di Born-Haber per il Cloruro di Sodio (NaCl)). Vogliamo calcolare l'energia reticolare di NaCl. La reazione di formazione complessiva, la cui entalpia ( $\Delta H_f^\circ$ ) è nota, è:

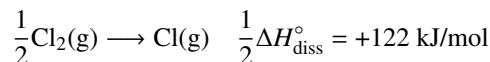


Scomponiamo questo processo nei seguenti passaggi:

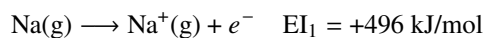
1. **Sublimazione del Sodio:** Trasformiamo il sodio solido in sodio gassoso.



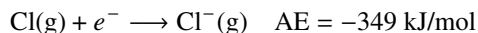
2. **Dissociazione del Cloro:** Rompiamo il legame Cl-Cl per ottenere atomi di cloro gassoso. (Nota: serve energia per rompere 1/2 mole di legami  $\text{Cl}_2$ ).



3. **Prima Energia di Ionizzazione (EI) del Sodio:** Rimuoviamo un elettrone dal sodio gassoso.



4. **Affinità Elettronica (AE) del Cloro:** L'atomo di cloro gassoso acquista un elettrone.



5. **Formazione del Reticolo (Processo Inverso all'Energia Reticolare):** Gli ioni gassosi si combinano per formare il solido cristallino. La variazione di entalpia di questo processo è l'opposto dell'energia reticolare ( $-\Delta H_{\text{reticolare}}$ ).



Secondo la Legge di Hess, la somma di tutti i passaggi deve eguagliare l'entalpia di formazione del percorso diretto:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}^\circ + \text{EI}_1 + \text{AE} - \Delta H_{\text{reticolare}}$$

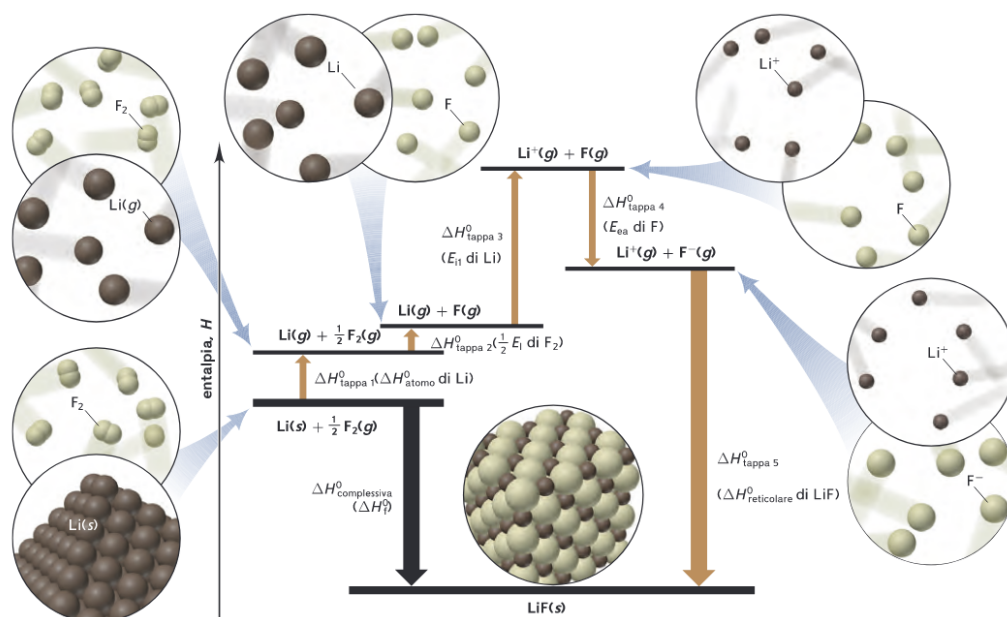


Figura 8: Diagramma energetico del ciclo di Born-Haber per NaCl. La variazione di entalpia del percorso diretto ( $\Delta H_f^\circ$ ) deve essere uguale alla somma delle variazioni di entalpia del percorso a tappe.

Risolviamo per l'energia reticolare,  $\Delta H_{\text{reticolare}}$ :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reticolare}} &= \Delta H_{\text{sub}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss}}^\circ + EI_1 + AE - \Delta H_f^\circ \\ \Delta H_{\text{reticolare}} &= (107) + (122) + (496) + (-349) - (-411) \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{reticolare}} &= 107 + 122 + 496 - 349 + 411 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{reticolare}} &= +787 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Il risultato è un valore fortemente positivo, il che significa che è necessaria un'enorme quantità di energia per rompere il reticolo. Inverso, la formazione del reticolo a partire dagli ioni gassosi rilascia 787 kJ/mol. Questo enorme rilascio di energia è la forza motrice che rende la formazione dei composti ionici un processo così favorevole, nonostante i costi energetici della ionizzazione.

## 8.4 Seconda Legge e l'Entropia: La Direzione del Cambiamento

La Prima Legge ci dice che l'energia si conserva, ma non spiega la *direzione* spontanea dei processi. Perché un cubetto di ghiaccio in una stanza calda si scioglie sempre, ma una pozzanghera d'acqua non si trasforma mai spontaneamente in un cubetto di ghiaccio e una stanza più calda? Per rispondere a questa domanda, abbiamo bisogno di un nuovo concetto: l'entropia.

**Oltre il "Disordine": L'Entropia come Dispersione di Energia.**



**Definizione 8.2** (Entropia ( $S$ )). Una funzione di stato che misura la **dispersione dell'energia** e della materia in un sistema. Un'entropia più alta corrisponde a un maggior numero di modi in cui l'energia e le particelle possono essere distribuite.

L'idea di "disordine" è un'utile analogia, ma il concetto fisico fondamentale è la dispersione. Un gas che si espande in un volume maggiore disperde sia la sua materia che la sua energia cinetica in uno spazio più grande, aumentando la sua entropia.

**La Visione Statistica: L'Entropia e la Probabilità.** A livello microscopico, l'entropia è legata alla probabilità. Il fisico Ludwig Boltzmann ha dimostrato che l'entropia di un sistema è proporzionale al numero di modi microscopici equivalenti (**microstati**,  $W$ ) in cui le particelle possono essere disposte per produrre lo stesso stato macroscopico (la stessa temperatura, pressione, ecc.).

$$S = k \ln W$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann. Un sistema tende spontaneamente verso lo stato macroscopico **più probabile**, ovvero quello con il maggior numero di microstati possibili. Un mazzo di carte mescolato ha un'entropia molto più alta di un mazzo ordinato, non perché sia più "disordinato", ma perché esistono innumerevoli modi per avere un mazzo mescolato e un solo modo per averlo perfettamente ordinato. La natura tende verso la probabilità.

**Fattori che Influenzano l'Entropia.** Possiamo predire qualitativamente le variazioni di entropia osservando alcuni fattori chiave:

- **Stato Fisico:** L'entropia aumenta drasticamente passando da solido a liquido a gas. Le particelle in un gas hanno molta più libertà di movimento e modi di distribuire la loro energia rispetto a quelle bloccate in un reticolo cristallino.  $S_{\text{solido}} \ll S_{\text{liquido}} < S_{\text{gas}}$ .
- **Temperatura:** Aumentando la temperatura, aumenta l'energia cinetica delle particelle. Questa energia extra può essere distribuita in un numero maggiore di modi, quindi l'entropia aumenta.
- **Volume e Numero di Particelle:** Aumentando il volume o il numero di particelle, aumentano le possibili posizioni e disposizioni, e quindi l'entropia aumenta. Questo è particolarmente importante nelle reazioni che producono un aumento del numero di moli di gas.

**La Terza Legge della Termodinamica: Il Punto di Zero.** Mentre per l'entalpia possiamo misurare solo le variazioni ( $\Delta H$ ), per l'entropia esiste un punto di riferimento assoluto.

**Definizione 8.3** (Terza Legge della Termodinamica). L'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto (0 Kelvin) è zero.

A 0 K, le particelle sono immobili nelle loro posizioni reticolari. Esiste un solo microstato possibile ( $W = 1$ ), quindi  $S = k \ln(1) = 0$ . Questo ci permette di calcolare i valori di **entropia molare standard** ( $S^\circ$ ) assoluti per le sostanze a una data temperatura.

**La Seconda Legge: La Regola dell'Universo.** Ora possiamo enunciare la Seconda Legge in modo più completo.

**Definizione 8.4** (Seconda Legge della Termodinamica). In ogni processo spontaneo, l'entropia totale dell'universo (sistema + ambiente) aumenta sempre.

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

Una reazione esotermica ( $\Delta H_{\text{sistema}} < 0$ ) rilascia calore nell'ambiente, aumentando il disordine delle particelle dell'ambiente ( $\Delta S_{\text{ambiente}} > 0$ ). Questo può compensare una diminuzione di entropia nel sistema e rendere il processo complessivamente spontaneo. Il bilancio finale tra questi due fattori è ciò che determina la direzione del cambiamento.

## 8.5 Energia Libera di Gibbs ( $G$ ): Il Criterio Ultimo per la Spontaneità

Misurare la variazione di entropia dell'intero universo è impraticabile. Per questo, Josiah Willard Gibbs introdusse una nuova funzione di stato che considera solo le proprietà del sistema.

**Definizione 8.5** (Energia Libera di Gibbs ( $G$ )). Una funzione di stato che combina entalpia ed entropia per predire la spontaneità di un processo a temperatura e pressione costanti.

La sua variazione,  $\Delta G$ , è definita come:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dove  $T$  è la temperatura assoluta in Kelvin. Il segno di  $\Delta G$  ci dice se una reazione è spontanea:

- $\Delta G < 0$ : Il processo è **spontaneo** nella direzione indicata.
- $\Delta G > 0$ : Il processo è **non spontaneo**. Sarà spontaneo il processo inverso.
- $\Delta G = 0$ : Il sistema è all'**equilibrio**.

L'equazione di Gibbs mostra il "conflitto" tra la tendenza di un sistema a raggiungere la minima energia ( $\Delta H$ ) e la massima entropia ( $\Delta S$ ). La temperatura agisce da "arbitro", determinando quale dei due fattori prevale.

Tabella 5: Previsione della spontaneità in base ai segni di  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Caratteristica della Reazione
Negativo (esotermica)	Positivo (disordine $\uparrow$ )	Sempre negativo	Spontanea a tutte le temperature
Positivo (endotermica)	Negativo (disordine $\downarrow$ )	Sempre positivo	Mai spontanea
Positivo (endotermica)	Positivo (disordine $\uparrow$ )	Negativo ad alte T	Spontanea solo ad alte temperature
Negativo (esotermica)	Negativo (disordine $\downarrow$ )	Negativo a basse T	Spontanea solo a basse temperature

## 8.6 Lo Stato Solido: Ordine e Struttura della Materia

I principi di energia (entalpia) e ordine (entropia) che abbiamo discusso trovano la loro massima espressione nello stato solido. In questo stato, le forze di attrazione tra le particelle dominano l'energia cinetica, costringendole in posizioni fisse. La maniera in cui queste particelle si dispongono determina le proprietà del solido.

### 8.6.1 Solidi Cristallini e Solidi Amorfi

La distinzione fondamentale nello stato solido si basa sulla presenza o assenza di un ordine a lungo raggio.

**Definizione 8.6** (Solidi cristallini). I solidi cristallini possiedono una struttura interna altamente ordinata e ripetitiva, in cui le particelle (atomi, ioni o molecole) sono disposte secondo uno schema geometrico tridimensionale preciso, detto reticolo cristallino. Questa regolarità conferisce loro forme ben definite e punti di fusione netti.

Esempi: Sale da cucina (NaCl), quarzo (SiO<sub>2</sub>), diamanti, metalli.

**Definizione 8.7** (Solidi amorfi). I solidi amorfi (dal greco "senza forma") mancano di un ordine a lungo raggio. Le loro particelle sono disposte in modo casuale, simile a una "istantanea congelata" di un liquido. Di conseguenza, non hanno forme definite e tendono a rammollire gradualmente su un intervallo di temperature anziché fondere a una temperatura precisa.

Esempi: Vetro, gomma, molte materie plastiche.

### 8.6.2 Classificazione dei Solidi Cristallini

I solidi cristallini, che costituiscono la maggior parte dei solidi, possono essere classificati in quattro categorie principali in base al tipo di particelle che occupano i punti del reticolo e alla natura delle forze attrattive che le tengono unite. Queste forze determinano direttamente le proprietà fisiche del solido.

Tabella 6: Classificazione e proprietà dei solidi cristallini.

Tipo di Solido	Particelle nel Reticolo	Forze di Attrazione	Proprietà Tipiche	Esempi
<b>Ionico</b>	Ioni positivi e negativi	Attrazione elettrostatica (Legame Ionico)	Duri, fragili, alto p.f., isolanti (conduttori se fusi)	NaCl, MgO
<b>Covalente (di Rete)</b>	Atomi	Legami covalenti (Rete continua)	Molto duri, altissimo p.f., generalmente isolanti	Diamante (C), Quarzo (SiO <sub>2</sub> )
<b>Molecolare</b>	Molecole	Forze intermolecolari (London, dipolo-dipolo, Legame H)	Molli, basso p.f., isolanti	Ghiaccio (H <sub>2</sub> O), Zucchero, I <sub>2</sub>
<b>Metallico</b>	Cationi metallici	Legame metallico ("mare" di elettroni)	Durezza e p.f. variabili, duttili, malleabili, conduttori	Cu, Fe, Au

**Solidi Ionici.** Il reticolo è formato da ioni di carica opposta. Le forti forze elettrostatiche rendono questi solidi molto stabili, con alti punti di fusione. Sono tipicamente duri ma fragili: un urto può spostare gli strati ionici, portando a contatto ioni dello stesso segno che si respingono violentemente, causando la frattura del cristallo.

**Solidi Covalenti di Rete.** Gli atomi sono legati tra loro da una rete continua di legami covalenti che si estende per tutto il cristallo. Per rompere o fondere il solido, è necessario rompere questi legami fortissimi, il che spiega i loro altissimi punti di fusione e la loro estrema durezza.

**Solidi Molecolari.** Le particelle che occupano i punti del reticolo sono molecole intere. Queste molecole sono tenute insieme da forze intermolecolari (di London, dipolo-dipolo, legami a idrogeno), che sono molto più deboli dei legami covalenti o ionici. Di conseguenza, i solidi molecolari sono generalmente molli e hanno bassi punti di fusione.

**Solidi Metallici.** Il reticolo è composto da cationi metallici immersi in un "mare" di elettroni di valenza delocalizzati. Questi elettroni liberi di muoversi sono responsabili della caratteristica alta conducibilità elettrica e termica dei metalli. La natura non direzionale del legame metallico permette agli atomi di scivolare gli uni sugli altri, spiegando la duttilità e la malleabilità.

## 9 Equilibrio Chimico

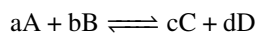
Molte reazioni chimiche non procedono in una sola direzione fino all'esaurimento dei reagenti. Sono reversibili. Questo porta a uno stato di equilibrio, un concetto centrale per predire l'esito di una reazione.

### 9.1 Il Concetto di Equilibrio Dinamico

**Definizione 9.1** (Equilibrio Chimico). Uno stato dinamico in cui le velocità delle reazioni diretta e inversa sono uguali. Di conseguenza, le concentrazioni nette di reagenti e prodotti rimangono costanti nel tempo.

All'equilibrio, le reazioni non si fermano. Continuano ad avvenire a livello microscopico, ma la trasformazione netta è nulla perché ogni molecola di prodotto che si forma è bilanciata da una molecola di prodotto che si ritrasforma in reagente.

**La Costante di Equilibrio ( $K$ ).** Per quantificare la posizione dell'equilibrio, si usa la costante di equilibrio, basata sulla legge di azione di massa. Per una generica reazione:



**Definizione 9.2** (Costante di Equilibrio ( $K_c$ )). Il rapporto, a una data temperatura, tra le concentrazioni molari dei prodotti e quelle dei reagenti all'equilibrio, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

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

Il valore di  $K_c$  è un indice di quanto la reazione procede verso i prodotti:

- $K_c \gg 1$ : L'equilibrio è spostato a destra; la miscela all'equilibrio contiene prevalentemente prodotti.
- $K_c \ll 1$ : L'equilibrio è spostato a sinistra; la miscela all'equilibrio contiene prevalentemente reagenti.

**Esempio 9.1** (Calcolo di  $K_c$ ). Per la reazione  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$  a  $430^\circ C$ , si misura che all'equilibrio le concentrazioni sono:  $[H_2] = 0.10 M$ ,  $[I_2] = 0.20 M$ , e  $[HI] = 1.04 M$ . Calcolare  $K_c$ .

1. Scrivere l'espressione di  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

2. Sostituire i valori e calcolare:

$$K_c = \frac{(1.04)^2}{(0.10)(0.20)} = \frac{1.0816}{0.020} = 54.08$$

Poiché  $K_c > 1$ , a questa temperatura l'equilibrio favorisce la formazione del prodotto HI.

## 9.2 Prevedere la Direzione di una Reazione: il Quoziente di Reazione (Q)

Come facciamo a sapere se un sistema è all'equilibrio o in che direzione si sposterà? Confrontiamo lo stato attuale del sistema con la costante di equilibrio.

**Definizione 9.3** (Quoziente di Reazione ( $Q_c$ )). Un'espressione identica a quella di  $K_c$ , ma calcolata usando le concentrazioni in un qualsiasi momento della reazione, non necessariamente all'equilibrio.

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

Il confronto tra  $Q_c$  e  $K_c$  ci dice tutto ciò che serve:

- Se  $Q_c < K_c$ , il rapporto prodotti/reagenti è troppo piccolo. La reazione procederà **verso destra** (formando prodotti) per raggiungere l'equilibrio.
- Se  $Q_c > K_c$ , il rapporto è troppo grande. La reazione procederà **verso sinistra** (formando reagenti) per raggiungere l'equilibrio.
- Se  $Q_c = K_c$ , il sistema è **all'equilibrio**.

**Esempio 9.2** (Uso di Q per Prevedere la Direzione). Consideriamo la stessa reazione precedente, dove  $K_c = 54.08$ . In un certo istante, misuriamo le concentrazioni:  $[H_2] = 0.50$  M,  $[I_2] = 0.50$  M, e  $[HI] = 1.00$  M. La reazione è all'equilibrio? Se no, in che direzione procederà?

1. Calcolare  $Q_c$ :

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.00)^2}{(0.50)(0.50)} = \frac{1.00}{0.25} = 4.0$$

2. Confrontare  $Q_c$  e  $K_c$ :

$$Q_c(4.0) < K_c(54.08)$$

Poiché  $Q_c$  è minore di  $K_c$ , il sistema non è all'equilibrio. Il rapporto prodotti/reagenti è troppo piccolo, quindi la reazione procederà **verso destra** per consumare  $H_2$  e  $I_2$  e produrre più HI fino a raggiungere l'equilibrio.

**Equilibri in Fase Gassosa ( $K_p$ ).** Per le reazioni gassose, è spesso più comodo usare le pressioni parziali. La costante  $K_p$  è definita in modo analogo, e la sua relazione con  $K_c$  è:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{\text{gas}}}$$

dove  $\Delta n_{\text{gas}}$  è la variazione del numero di moli di gas (moli prodotti gassosi - moli reagenti gassosi).

## 9.3 Il Principio di Le Châtelier: Rispondere alle Perturbazioni

Cosa succede se un sistema già all'equilibrio viene "disturbato"?

**Definizione 9.4** (Principio di Le Châtelier). Se un sistema all'equilibrio viene perturbato da un cambiamento di condizioni (concentrazione, pressione o temperatura), il sistema si sposterà nella direzione che si oppone a tale cambiamento, ristabilendo un nuovo stato di equilibrio.

**Effetto di una Variazione di Concentrazione.** Se si aumenta la concentrazione di una specie, l'equilibrio si sposta per consumarla. Se si diminuisce, si sposta per produrla.

- Aggiunta di un reagente → Spostamento a destra (verso i prodotti).
- Aggiunta di un prodotto → Spostamento a sinistra (verso i reagenti).

Una variazione di concentrazione sposta la posizione dell'equilibrio, ma **non cambia il valore di K**.

**Effetto di una Variazione di Pressione o Volume (per i gas).** Una variazione di pressione esterna influisce solo se  $\Delta n_{\text{gas}} \neq 0$ .

- **Aumento di Pressione (o diminuzione di Volume):** L'equilibrio si sposta nella direzione che produce **meno moli di gas** per ridurre la pressione.
- **Diminuzione di Pressione (o aumento di Volume):** L'equilibrio si sposta nella direzione che produce **più moli di gas** per aumentare la pressione.

Anche in questo caso, la variazione sposta l'equilibrio ma **non cambia il valore di K**.

**Esempio 9.3** (Variazione di Pressione). Nell'equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}, \text{incolore}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}, \text{bruno})$ , abbiamo 1 mole di gas a sinistra e 2 moli di gas a destra. Se **aumentiamo la pressione** (comprimendo il volume), il sistema cercherà di ridurla spostandosi verso il lato con meno moli. L'equilibrio si sposta **a sinistra**. Visivamente, il colore bruno della miscela si attenua.

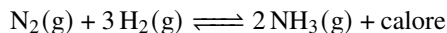
**Effetto di una Variazione di Temperatura.** Questo è l'unico fattore che cambia il valore della costante di equilibrio K. Trattiamo il calore come un reagente o un prodotto:

- **Reazione Endotermica ( $\Delta H > 0$ ):** Reagenti + calore  $\rightleftharpoons$  Prodotti. Un aumento di T (aggiunta di calore) sposta l'equilibrio a destra, quindi **K aumenta**.
- **Reazione Esotermica ( $\Delta H < 0$ ):** Reagenti  $\rightleftharpoons$  Prodotti + calore. Un aumento di T sposta l'equilibrio a sinistra, quindi **K diminuisce**.

L'equazione di Van 't Hoff descrive quantitativamente questa dipendenza:

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

**Esempio 9.4** (Variazione di Temperatura). La sintesi dell'ammoniaca è una reazione esotermica ( $\Delta H < 0$ ):



Se **aumentiamo la temperatura**, il sistema cercherà di "consumare" il calore in eccesso. L'equilibrio si sposta **a sinistra**, favorendo i reagenti. Di conseguenza, il valore di  $K_c$  a temperature più alte è minore.

**Effetto di un Catalizzatore.** Un catalizzatore aumenta la velocità sia della reazione diretta che di quella inversa, abbassando l'energia di attivazione. Di conseguenza, **accelera il raggiungimento dell'equilibrio**, ma **non ha alcun effetto sulla sua posizione né sul valore di K**.

Tabella 7: Effetto delle perturbazioni sull'equilibrio chimico.

<b>Perturbazione</b>	<b>Spostamento dell'Equilibrio</b>	<b>Effetto su K</b>
Aumento [reagente]	Verso i prodotti ( $\rightarrow$ )	Nessuno
Aumento [prodotto]	Verso i reagenti ( $\leftarrow$ )	Nessuno
Aumento Pressione (diminuzione V)	Verso il lato con meno moli di gas	Nessuno
Diminuzione Pressione (aumento V)	Verso il lato con più moli di gas	Nessuno
Aumento Temperatura	Verso la direzione endotermica ( $\Delta H > 0$ )	<b>Cambia</b>
Diminuzione Temperatura	Verso la direzione esotermica ( $\Delta H < 0$ )	<b>Cambia</b>
Aggiunta Catalizzatore	Nessuno (equilibrio raggiunto più in fretta)	Nessuno



## 10 Acidi e Basi: Lo Scambio di Protoni

Il concetto di acidità e basicità è fondamentale in chimica, biologia e nella vita di tutti i giorni. Questa idea si è evoluta nel tempo, con modelli via via più generali che ne hanno ampliato la comprensione, come illustrato nello schema seguente.

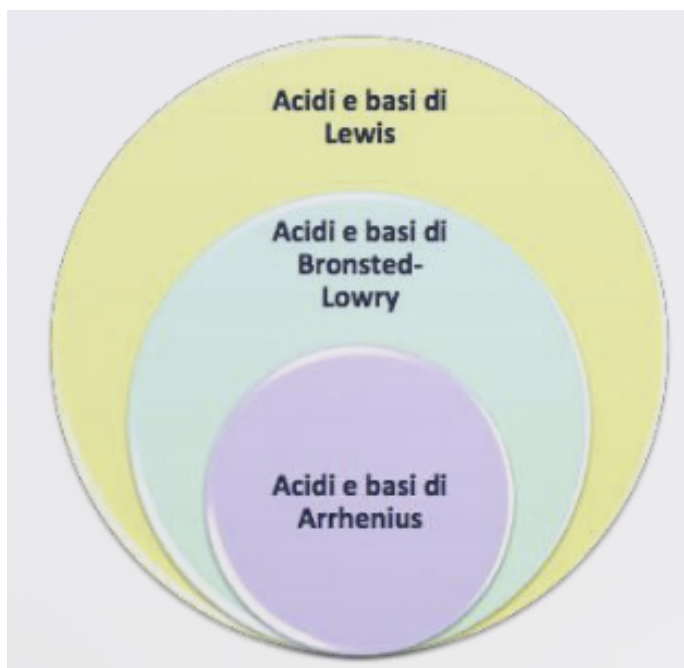


Figura 9: Schema delle principali teorie acido-base, che mostra come ogni modello sia una generalizzazione del precedente.

### 10.1 L'Evoluzione delle Definizioni

**Il Modello di Arrhenius: Il Ruolo dell'Acqua.** La prima definizione operativa si basava sul comportamento delle sostanze in acqua: un **acido** produce  $H^+$ , una **base** produce  $OH^-$ . Questo modello, pur essendo utile, è limitato e si applica solo a soluzioni acquose.

**Il Modello di Brønsted-Lowry: Il Donatore e l'Accettore di Protoni.** Nel 1923, J. Brønsted e T. Lowry proposero una definizione più generale e potente, incentrata sul trasferimento di un protone.

**Definizione 10.1** (Acido di Brønsted-Lowry). Una qualsiasi specie chimica in grado di **donare** un protone ( $H^+$ ).

**Definizione 10.2** (Base di Brønsted-Lowry). Una qualsiasi specie chimica in grado di **accettare** un protone ( $H^+$ ).

In questa visione, una reazione acido-base è un trasferimento di protoni. Una sostanza come l'acqua, in grado di agire sia da acido che da base, è detta **anfotera**.

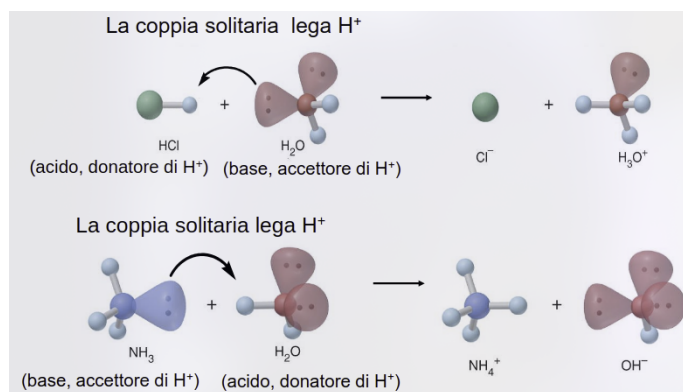


Figura 10: Illustrazione di una reazione acido-base secondo Brønsted-Lowry. L'acido (HA) dona un protone alla base (B), formando la base coniugata ( $A^-$ ) e l'acido coniugato ( $HB^+$ ).

### Coppie Coniugate Acido-Base.

**Definizione 10.3** (Coppia Coniugata Acido-Base). Un acido e una base che differiscono solo per un protone ( $H^+$ ). Quando un acido dona un protone, diventa la sua **base coniugata**. Quando una base accetta un protone, diventa il suo **acido coniugato**.

**Come Identificare Acidi e Basi in una Reazione.** Per analizzare una reazione acido-base secondo Brønsted-Lowry e identificare tutte le specie, segui questi passaggi:

1. **Osserva i reagenti e i prodotti.** Confronta la formula di un reagente con quella di un prodotto per vedere come si è trasformato.
2. **Trova il donatore di protoni (l'acido).** Identifica la specie tra i reagenti che ha *perso* un  $H^+$  per diventare un prodotto. Quella specie è l'acido. Il prodotto che si è formato è la sua base coniugata.
3. **Trova l'accettore di protoni (la base).** Identifica l'altra specie tra i reagenti che ha *acquisito* un  $H^+$  per diventare un prodotto. Quella specie è la base. Il prodotto che si è formato è il suo acido coniugato.
4. **Etichetta le coppie.** Collega l'acido con la sua base coniugata e la base con il suo acido coniugato per visualizzare le due coppie coniugate nella reazione.

**Esempio 10.1** (Identificazione delle Coppie Coniugate). Nella reazione:  $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

- $NH_3$  accetta un protone per diventare  $NH_4^+$ . Quindi,  $NH_3$  è la base e  $NH_4^+$  è il suo acido coniugato.
- $H_2O$  dona un protone per diventare  $OH^-$ . Quindi,  $H_2O$  è l'acido e  $OH^-$  è la sua base coniugata.

## 10.2 Forza degli Acidi e delle Basi

La "forza" si riferisce al grado di dissociazione in acqua: **forti** si dissociano completamente, **deboli** solo parzialmente (raggiungono un equilibrio).

**Definizione 10.4** (Costante di Dissociazione Acida ( $K_a$ )). La costante di equilibrio per la dissociazione di un acido debole:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ .

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

Un valore di  $K_a$  più piccolo indica un acido più debole.

**Esempio 10.2** (Calcolo del pH di un Acido Debole). Calcolare il pH di una soluzione 0.10 M di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), sapendo che la sua  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .

1. **Scrivere l'equilibrio:**  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ .
2. **Impostare una tabella ICE (Iniziale, Variazione, Equilibrio):** Sia  $x$  la concentrazione di  $\text{H}^+$  che si forma.
3. **Risolvere per  $x$  con l'espressione di  $K_a$ :**

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Risolvendo,  $x = [\text{H}^+] \approx 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

4. **Calcolare il pH:**

$$\text{pH} = -\log(1.34 \times 10^{-3}) \approx 2.87$$

### 10.3 La Scala del pH: Misurare l'Acidità

**L'Autoionizzazione dell'Acqua e  $K_w$ .** L'acqua si autoionizza:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Il prodotto ionico dell'acqua a  $25^\circ\text{C}$  è costante:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

**Definizione di pH e pOH.** Per comodità si usa una scala logaritmica.

**Definizione 10.5** (pH e pOH).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

A  $25^\circ\text{C}$  vale sempre:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

- **pH < 7:** Soluzione Acida.
- **pH = 7:** Soluzione Neutra.
- **pH > 7:** Soluzione Basica.

**Esempio 10.3** (Calcolo del pH di un Acido Forte). Calcolare il pH di una soluzione 0.025 M di HCl.

1. **Riconoscere l'acido forte:** HCl si dissocia completamente, quindi  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_{\text{iniziale}}$ .
2. **Determinare  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ :**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.025 \text{ M}$ .
3. **Calcolare il pH:**

$$\text{pH} = -\log(0.025) \approx 1.60$$

## 10.4 Applicazioni e Tecniche

### Soluzioni Tampone: Resistere alle Variazioni di pH.

**Definizione 10.6** (Tampone Acido-Base). Una soluzione, composta da un acido debole e la sua base coniugata, che si oppone a variazioni significative di pH.

Il suo pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{Base coniugata}]}{[\text{Acido}]} \right)$$

**Esempio 10.4** (Calcolo del pH di un Tampone). Una soluzione tampone è preparata con acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0.50 M e acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 0.50 M. Il  $\text{p}K_a$  dell'acido acetico è 4.74. Calcolare il pH.

$$\text{pH} = 4.74 + \log \left( \frac{0.50}{0.50} \right) = 4.74 + \log(1) = 4.74$$

Quando le concentrazioni della coppia coniugata sono uguali, il pH del tampone è uguale al  $\text{p}K_a$ .

### Titolazione: Misurare la Concentrazione.

**Definizione 10.7** (Titolazione Acido-Base). Una tecnica di analisi in cui una soluzione a concentrazione nota (**titolante**) viene aggiunta a una soluzione a concentrazione incognita (**analita**).

Il **Punto di Equivalenza** è il punto in cui le moli di titolante e analita sono stechiometricamente uguali.

**Esempio 10.5** (Calcolo in una Titolazione). Per titolare 20.0 mL di una soluzione di HCl a concentrazione incognita, servono 35.0 mL di una soluzione di NaOH 0.100 M. Calcolare la concentrazione dell'HCl.

1. **Reazione:**  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Il rapporto è 1:1.
2. **Calcolare le moli di titolante (NaOH):**

$$\text{Moli NaOH} = 0.100 \text{ mol/L} \times 0.0350 \text{ L} = 0.00350 \text{ mol}$$

3. **Determinare le moli di analita (HCl):** Al punto di equivalenza, Moli HCl = Moli NaOH = 0.00350 mol.
4. **Calcolare la concentrazione dell'HCl:**

$$[\text{HCl}] = \frac{0.00350 \text{ mol}}{0.0200 \text{ L}} = 0.175 \text{ M}$$

## 11 Reazioni di Ossidoriduzione (Redox)

Le reazioni chimiche possono essere classificate in base alla natura dei processi che avvengono. Una delle classi più importanti è quella delle reazioni di ossidoriduzione, o reazioni redox, che sono alla base di fenomeni come la combustione, la corrosione dei metalli e il funzionamento delle batterie.

**Definizione 11.1** (Reazione Redox). Una reazione redox è una reazione chimica in cui avviene un trasferimento di elettroni tra specie chimiche.

Questo trasferimento elettronico si compone sempre di due processi simultanei e interdipendenti: l'ossidazione e la riduzione.

**Definizione 11.2** (Ossidazione). L'ossidazione è il processo di **perdita** di elettroni da parte di una specie chimica.

**Definizione 11.3** (Riduzione). La riduzione è il processo di **acquisto** di elettroni da parte di una specie chimica.

Poiché gli elettroni non possono essere né creati né distrutti in una reazione chimica, l'ossidazione e la riduzione avvengono sempre contemporaneamente. La specie che si ossida cede elettroni alla specie che si riduce. Da questo derivano i concetti di agente ossidante e riducente.

**Definizione 11.4** (Agente Riducente). La specie chimica che **perde elettroni** (e quindi si ossida), causando la riduzione di un'altra specie.

**Definizione 11.5** (Agente Ossidante). La specie chimica che **acquista elettroni** (e quindi si riduce), causando l'ossidazione di un'altra specie.

## 11.1 Il Numero di Ossidazione

Per tenere traccia del trasferimento di elettroni nei composti, specialmente quelli covalenti dove non c'è un trasferimento netto di carica, si utilizza uno strumento concettuale: il numero di ossidazione.

**Definizione 11.6** (Numero di Ossidazione (N.O.)). Il numero di ossidazione è la carica ipotetica che un atomo avrebbe se tutti i suoi legami con atomi di altri elementi fossero completamente ionici.

Un aumento del N.O. corrisponde a un'ossidazione (perdita di elettroni "formale"), mentre una diminuzione del N.O. corrisponde a una riduzione (acquisto di elettroni "formale"). Le regole per assegnare il N.O. sono riassunte nella Tabella 8.

## 12 Bilanciamento delle Reazioni Redox

Il bilanciamento delle reazioni redox richiede non solo la conservazione della massa (numero di atomi) ma anche della carica (numero di elettroni). Il metodo più sistematico è il **metodo delle semireazioni**, che divide la reazione globale in una semireazione di ossidazione e una di riduzione.

### 12.1 Bilanciamento in Soluzione Acida ( $H^+$ )

1. **Separare le semireazioni:** Identificare le coppie redox e scrivere le due semireazioni non bilanciate.
2. **Bilanciare gli atomi (esclusi O e H):** Bilanciare tutti gli elementi diversi da ossigeno e idrogeno.
3. **Bilanciare l'ossigeno:** Aggiungere molecole di  $H_2O$  dal lato della semireazione che ha meno atomi di ossigeno.
4. **Bilanciare l'idrogeno:** Aggiungere ioni  $H^+$  dal lato della semireazione che ha meno atomi di idrogeno.
5. **Bilanciare la carica:** Aggiungere elettroni ( $e^-$ ) per bilanciare la carica totale di ciascuna semireazione. Gli elettroni appariranno tra i prodotti nell'ossidazione e tra i reagenti nella riduzione.

Tabella 8: Regole per l'assegnazione dei Numeri di Ossidazione (N.O.)

Regola	Valore o Condizione
<i>Regole Generali</i>	
1. Atomo in forma elementare (es. Na, O <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> )	N.O. = 0
2. Ione monoatomico (es. Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> )	N.O. = carica dello ione
3. Somma dei N.O. in un composto neutro	La somma deve essere uguale a 0
4. Somma dei N.O. in uno ione poliatomico	La somma deve essere uguale alla carica dello ione
<i>Regole Specifiche (in ordine di priorità)</i>	
5. Fluoro (F) in composti	N.O. = -1 (sempre)
6. Metalli alcalini (Gruppo 1)	N.O. = +1
7. Metalli alcalino-terrosi (Gruppo 2)	N.O. = +2
8. Idrogeno (H)	N.O. = +1 con i non-metalli N.O. = -1 con i metalli (idruri)
9. Ossigeno (O)	N.O. = -2 nella maggior parte dei composti N.O. = -1 nei perossidi (es. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) N.O. = +2 con il fluoro (es. OF <sub>2</sub> )
10. Alogeni (Cl, Br, I)	N.O. = -1, tranne quando legati a ossigeno o a un alogeno più elettronegativo

- Eguagliare gli elettroni:** Moltiplicare una o entrambe le semireazioni per coefficienti interi in modo che il numero di elettroni persi nell'ossidazione sia uguale a quello degli elettroni acquistati nella riduzione.
- Sommare e Semplificare:** Sommare le due semireazioni e cancellare le specie che compaiono identiche su entrambi i lati (inclusi gli elettroni).
- Verifica finale:** Controllare che sia il numero di atomi sia la carica totale siano bilanciati nell'equazione finale.

## 12.2 Bilanciamento in Soluzione Basica (OH<sup>-</sup>)

Si segue la stessa procedura per la soluzione acida fino al punto 7, dopodiché si aggiungono i seguenti passaggi per neutralizzare gli ioni H<sup>+</sup>:

- Neutralizzare H<sup>+</sup>:** Per ogni ione H<sup>+</sup> presente nell'equazione, aggiungere uno ione OH<sup>-</sup> **a entrambi i lati** della reazione.
- Formare acqua:** Sul lato dell'equazione dove si trovano sia H<sup>+</sup> che OH<sup>-</sup>, combinarli per formare molecole di H<sub>2</sub>O (H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O).
- Semplificare l'acqua:** Cancellare le molecole di H<sub>2</sub>O che compaiono in eccesso su entrambi i lati.
- Verifica finale:** Controllare nuovamente il bilancio di massa e di carica.

## 13 Elettrochimica

**Definizione 13.1** (Elettrochimica). L'elettrochimica è la branca della chimica che studia l'interconversione tra energia chimica ed energia elettrica, che avviene attraverso le reazioni redox.

**Definizione 13.2** (Cella Elettrochimica). Un dispositivo che permette di sfruttare o indurre una reazione redox per produrre o consumare energia elettrica.

Esistono due tipi principali di celle elettrochimiche:

- **Cella Galvanica (o Voltaica):** Sfrutta una reazione redox *spontanea* ( $\Delta G < 0$ ) per generare energia elettrica. Il sistema compie lavoro sull'ambiente.
- **Cella Elettrolitica:** Utilizza energia elettrica esterna per forzare una reazione redox *non spontanea* ( $\Delta G > 0$ ). L'ambiente compie lavoro sul sistema.

### 13.1 Celle Galvaniche (o Voltaiche)

Una cella galvanica è costituita da due semicelle, ciascuna contenente un elettrodo immerso in una soluzione elettrolitica.

**Definizione 13.3** (Anodo). L'elettrodo dove avviene l'ossidazione. In una cella galvanica, è il polo **negativo**.

**Definizione 13.4** (Catodo). L'elettrodo dove avviene la riduzione. In una cella galvanica, è il polo **positivo**.

Gli elettroni fluiscono spontaneamente dall'anodo al catodo attraverso un circuito esterno, generando una corrente elettrica. Per mantenere la neutralità di carica nelle due semicelle, esse sono collegate da un ponte salino.

**Definizione 13.5** (Ponte Salino). Un tubo a U contenente una soluzione concentrata di un sale inerte (es.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ) che permette il passaggio di ioni tra le due semicelle, chiudendo il circuito elettrico e mantenendo l'elettroneutralità.

Gli elettrodi possono essere partecipanti attivi alla reazione (es. una lamina di zinco che si ossida) o inerti (es. platino o grafite), che forniscono solo una superficie per la reazione e conducono elettroni.

### 13.2 Notazione Schematica di Cella

Per descrivere una cella galvanica senza disegnarla, si utilizza una notazione schematica standard. Le convenzioni sono le seguenti:

- La semicella anodica (ossidazione) è scritta a **sinistra**.
- La semicella catodica (riduzione) è scritta a **destra**.
- Una linea verticale singola (|) indica un'interfaccia tra due fasi diverse (es. tra un elettrodo solido e una soluzione acquosa).
- Una doppia linea verticale (||) rappresenta il ponte salino che separa le due semicelle.
- Le specie chimiche sono elencate nell'ordine in cui un elettrone le incontrerebbe, partendo dall'anodo e arrivando al catodo. Le concentrazioni delle soluzioni e le pressioni dei gas sono indicate tra parentesi.

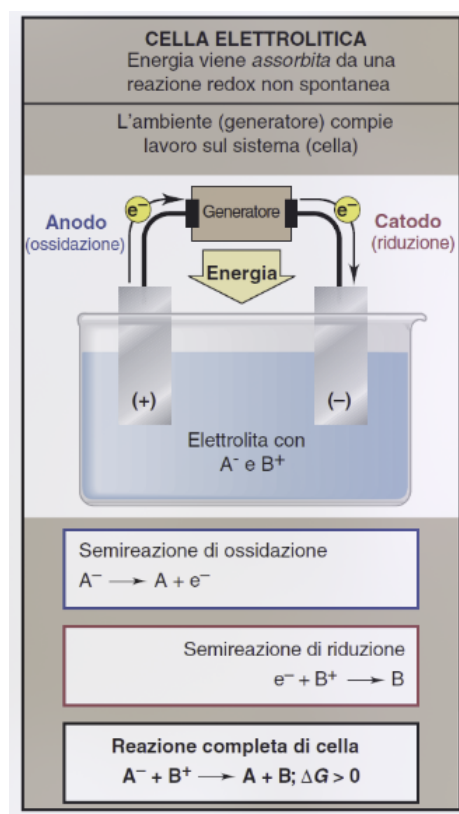
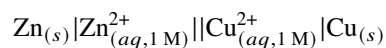


Figura 11: Schema di una cella galvanica.

Ad esempio, per la Cella Daniell (Zn/Cu):

- Semireazione anodica:  $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$
- Semireazione catodica:  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

La notazione di cella corrispondente è:



Se si utilizza un elettrodo inerte (es. Platino) per una reazione tra specie in soluzione, esso viene indicato all'estremità della notazione.

### 13.3 Energia Libera di Gibbs e Potenziale di Cella

La spontaneità di una reazione redox e la sua capacità di produrre lavoro elettrico sono governate dalla variazione di **Energia Libera di Gibbs** ( $\Delta G$ ). In elettrochimica,  $\Delta G$  è direttamente proporzionale al potenziale di cella ( $E_{\text{cella}}$ ).



La relazione fondamentale è:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cella}} \quad (1)$$

dove:

- $n$  è il numero di moli di elettroni trasferiti nella reazione bilanciata.
- $F$  è la costante di Faraday, pari a circa 96485 C/mol (la carica di una mole di elettroni).
- $E_{\text{cella}}$  è il potenziale di cella misurato in Volt (V), dove 1 V = 1 J/C.

Dal segno negativo nell'equazione 1, derivano le condizioni di spontaneità:

- Se  $E_{\text{cella}} > 0$ , allora  $\Delta G < 0$ : la reazione è **spontanea**.
- Se  $E_{\text{cella}} < 0$ , allora  $\Delta G > 0$ : la reazione è **non spontanea** (è spontanea la reazione inversa).
- Se  $E_{\text{cella}} = 0$ , allora  $\Delta G = 0$ : il sistema è all'**equilibrio** (la cella è "scarica").

In condizioni standard (1 M, 1 atm, 25°C), la relazione diventa:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cella}}^\circ \quad (2)$$

Questa equazione collega il potenziale standard di cella alla costante di equilibrio  $K$  tramite la relazione  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ .

### 13.4 Potenziale di Cella e Termodinamica

La "forza" che spinge gli elettroni dall'anodo al catodo è misurata da una differenza di potenziale elettrico, chiamata **forza elettromotrice (f.e.m.)** o **potenziale di cella** ( $E_{\text{cella}}$ ).

**Definizione 13.6** (Potenziale di Riduzione Standard ( $E^\circ$ )). Il potenziale, misurato in Volt (V), associato a una semireazione di riduzione quando tutti i componenti si trovano nel loro stato standard (concentrazione 1 M, pressione 1 atm, temperatura 25°C).

Il potenziale di cella in condizioni standard si calcola come differenza tra i potenziali standard di riduzione del catodo e dell'anodo.

$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{catodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ \quad (3)$$

Una reazione è spontanea in condizioni standard se  $E_{\text{cella}}^\circ > 0$ .

**Definizione 13.7** (Equazione di Nernst). Per condizioni non standard, il potenziale di cella è descritto dall'equazione di Nernst, che lo mette in relazione con il potenziale standard e il quoziente di reazione  $Q$ .

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (4)$$

dove  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura in Kelvin,  $n$  il numero di moli di elettroni scambiati, e  $F$  la costante di Faraday (96485 C/mol).

### 13.5 Applicazioni: Batterie

Le batterie sono applicazioni pratiche delle celle galvaniche.

**Definizione 13.8** (Batteria). Un dispositivo composto da una o più celle galvaniche collegate in serie per produrre una tensione elettrica utilizzabile.

- **Batterie Primarie:** Non ricaricabili (es. pile alcaline). La reazione procede fino all'esaurimento dei reagenti.
- **Batterie Secondarie:** Ricaricabili (es. batterie al litio, batterie al piombo-acido). La reazione redox può essere invertita fornendo energia elettrica, rigenerando i reagenti.

### 13.6 Elettrolisi e Celle Elettrolitiche

L'elettrolisi è il processo opposto a quello che avviene in una cella galvanica.

**Definizione 13.9** (Elettrolisi). Un processo in cui l'energia elettrica viene utilizzata per forzare una reazione redox non spontanea.

L'elettrolisi avviene in una **cella elettrolitica**. In questa cella, le polarità degli elettrodi sono invertite rispetto a una cella galvanica:

- **Anodo:** Avviene sempre l'ossidazione, ma è il polo **positivo**.
- **Catodo:** Avviene sempre la riduzione, ma è il polo **negativo**.

#### 13.6.1 Aspetti Quantitativi: Le Leggi di Faraday

La quantità di sostanza prodotta o consumata durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica elettrica che attraversa la cella.

**Definizione 13.10** (Legge di Faraday dell'Elettrolisi). La massa di una sostanza prodotta o consumata a un elettrodo è proporzionale sia alla massa molare della sostanza sia alla quantità di carica elettrica ( $q$ ) fornita. La carica è il prodotto della corrente ( $I$ ) per il tempo ( $t$ ):  $q = I \cdot t$ .

Il legame tra carica e moli di sostanza è dato dalla costante di Faraday ( $F$ ), che rappresenta la carica di una mole di elettroni.

## 14 Cinetica Chimica

**Definizione 14.1** (Cinetica chimica). La branca della chimica che studia la **velocità** delle reazioni chimiche, i **fattori** che la influenzano e i **meccanismi** attraverso cui avvengono.

Affinché una reazione avvenga, le particelle dei reagenti (atomi, molecole o ioni) devono entrare in contatto, ovvero urtarsi. La velocità di una reazione dipende quindi da diversi fattori che influenzano la frequenza e l'efficacia di queste collisioni.

### 14.1 Fattori che Influenzano la Velocità di Reazione

- **Concentrazione dei Reagenti:** Una maggiore concentrazione di reagenti in una data fase (gassosa o liquida) aumenta la probabilità di collisione tra le particelle, incrementando la velocità di reazione.
- **Temperatura:** Un aumento della temperatura incrementa l'energia cinetica media delle particelle. Ciò porta a collisioni più frequenti e, soprattutto, più energetiche, aumentando drasticamente la velocità di reazione.
- **Stato Fisico e Area Superficiale:** Le reazioni sono più veloci quando i reagenti si trovano nella stessa fase (omogenea), in cui il mescolamento è efficiente. Nelle reazioni eterogenee (tra fasi diverse), la velocità dipende dall'area di contatto. Aumentare l'area superficiale (es. polverizzando un solido) accelera la reazione.
- **Presenza di un Catalizzatore:** Un catalizzatore aumenta la velocità di reazione senza essere consumato, come vedremo in dettaglio più avanti.

### 14.2 Definizione della Velocità di Reazione

La velocità di reazione è una misura quantitativa di come cambia la concentrazione di un reagente o di un prodotto nel tempo.

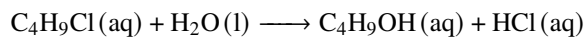
**Definizione 14.2** (Velocità di reazione). La variazione della concentrazione molare di una specie chimica per unità di tempo. L'unità di misura tipica è mol/(L·s) o M/s.

Per una reazione generica  $A \longrightarrow B$ , la velocità media ( $v_m$ ) in un intervallo di tempo  $\Delta t = t_2 - t_1$  è:

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_{t_2} - [A]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \text{oppure} \quad v_m = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Il segno negativo è necessario per la scomparsa di un reagente (la cui concentrazione diminuisce, rendendo  $\Delta[A]$  negativo) affinché la velocità sia sempre una quantità positiva.

**Esempio 14.1** (Calcolo della velocità media). Consideriamo la reazione di idrolisi del clorobutano:



All'inizio della reazione ( $t = 0$  s), la concentrazione di  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  è 0.100 M. Dopo 50.0 s, la sua concentrazione scende a 0.0905 M. Calcolare la velocità media di reazione in questo intervallo di tempo.

**Soluzione:** Utilizziamo la definizione di velocità rispetto alla scomparsa del reagente  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ .

$$\begin{aligned} v_m &= -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = -\frac{[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]_{t_2} - [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]_{t_1}}{t_2 - t_1} \\ &= -\frac{0.0905 \text{ M} - 0.100 \text{ M}}{50.0 \text{ s} - 0 \text{ s}} \\ &= -\frac{-0.0095 \text{ M}}{50.0 \text{ s}} \\ &= 1.9 \times 10^{-4} \text{ M/s} \end{aligned}$$

Per una reazione con stechiometria più complessa, come  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ , la velocità di reazione è definita in modo univoco normalizzando rispetto ai coefficienti stechiometrici:

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

### 14.3 La Legge Cinetica (o Legge di Velocità)

La legge cinetica è un'equazione matematica che descrive come la velocità istantanea di una reazione dipenda dalla concentrazione dei reagenti.

**Definizione 14.3** (Legge di velocità). Un'equazione, determinata **sperimentalmente**, che mette in relazione la velocità di reazione con le concentrazioni dei reagenti elevate a opportune potenze.

Per la reazione generica  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow \text{Prodotti}$ , la legge di velocità ha la forma:

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

- $k$  è la **costante di velocità**, un valore specifico per una data reazione a una certa temperatura.
- $m$  e  $n$  sono gli **ordini di reazione** parziali rispetto ai reagenti A e B. Devono essere determinati sperimentalmente e non sono necessariamente uguali ai coefficienti stechiometrici  $a$  e  $b$ .
- L'**ordine di reazione complessivo** è la somma degli ordini parziali ( $m + n$ ).

**Esempio 14.2** (Esempio di ordine di reazione). Per la reazione  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , la legge di velocità determinata sperimentalmente è  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1$ .

- La reazione è del **secondo ordine** rispetto a NO.
- La reazione è del **primo ordine** rispetto a  $\text{H}_2$ .
- La reazione è del **terzo ordine** complessivo ( $2 + 1 = 3$ ).

**Esempio 14.3** (Determinazione sperimentale della legge cinetica). Per la reazione  $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow \text{C}$  a una data temperatura, sono stati raccolti i seguenti dati di velocità iniziale:

Esperimento	$[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{B}]_0$ (M)	Velocità iniziale (M/s)
1	0.10	0.10	$1.2 \times 10^{-3}$
2	0.10	0.20	$2.4 \times 10^{-3}$
3	0.20	0.10	$4.8 \times 10^{-3}$

Determinare la legge di velocità e il valore della costante di velocità  $k$ .

**Soluzione:** La legge di velocità ha la forma  $v = k[A]^m[B]^n$ .

**1. Determinare l'ordine  $n$  rispetto a B:** Confrontiamo gli esperimenti 1 e 2, dove  $[A]$  è costante.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(0.10)^m(0.20)^n}{k(0.10)^m(0.10)^n} = \left(\frac{0.20}{0.10}\right)^n = 2^n$$

Sostituendo i valori delle velocità:

$$\frac{2.4 \times 10^{-3}}{1.2 \times 10^{-3}} = 2$$

Quindi,  $2 = 2^n \implies n = 1$ . La reazione è del primo ordine rispetto a B.

**2. Determinare l'ordine  $m$  rispetto ad A:** Confrontiamo gli esperimenti 1 e 3, dove  $[B]$  è costante.

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k(0.20)^m(0.10)^n}{k(0.10)^m(0.10)^n} = \left(\frac{0.20}{0.10}\right)^m = 2^m$$

Sostituendo i valori delle velocità:

$$\frac{4.8 \times 10^{-3}}{1.2 \times 10^{-3}} = 4$$

Quindi,  $4 = 2^m \implies m = 2$ . La reazione è del secondo ordine rispetto ad A.

**3. Scrivere la legge cinetica:** La legge di velocità completa è  $v = k[A]^2[B]^1$ .

**4. Calcolare  $k$ :** Usiamo i dati di un qualsiasi esperimento (es. 1) e risolviamo per  $k$ .

$$k = \frac{v}{[A]^2[B]} = \frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})^2(0.10 \text{ M})} = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{0.001} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} = 1.2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

## 14.4 Leggi Cinetiche Integrate e Tempo di Dimezzamento

Le leggi di velocità descrivono come la velocità dipende dalla concentrazione. Per sapere come la concentrazione cambia nel tempo, dobbiamo integrare queste leggi.

**Definizione 14.4** (Tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ )). Il tempo necessario affinché la concentrazione di un reagente si riduca alla metà del suo valore iniziale,  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$ .

La tabella seguente riassume le leggi cinetiche integrate e le espressioni del tempo di dimezzamento per i tre ordini di reazione più comuni.

Tabella 9: Riepilogo delle Leggi Cinetiche per una reazione del tipo  $A \longrightarrow \text{Prodotti}$

Proprietà	Ordine Zero	Primo Ordine	Secondo Ordine
Legge di velocità	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Unità di $k$	$\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Legge integrata	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\ln([A]_t) = -kt + \ln([A]_0)$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Grafico lineare	$[A]$ vs $t$	$\ln[A]$ vs $t$	$1/[A]$ vs $t$
Pendenza	$-k$	$-k$	$+k$
Tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ )	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

**Esempio 14.4** (Uso della legge integrata e del tempo di dimezzamento). La decomposizione del pentossido di diazoto,  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , è una reazione del primo ordine con una costante di velocità  $k = 5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $45^\circ\text{C}$ .

1. Qual è il tempo di dimezzamento della reazione a questa temperatura?
2. Se la concentrazione iniziale di  $\text{N}_2\text{O}_5$  è 0.25 M, quale sarà la sua concentrazione dopo 5.0 minuti?

**Soluzione: 1. Calcolo del tempo di dimezzamento:** Per una reazione del primo ordine, il tempo di dimezzamento è indipendente dalla concentrazione iniziale.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \approx 1359 \text{ s} \quad (\text{circa } 22.6 \text{ minuti})$$

**2. Calcolo della concentrazione finale:** Usiamo la legge cinetica integrata del primo ordine. Prima convertiamo il tempo in secondi:  $5.0 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 300 \text{ s}$ .

$$\begin{aligned}\ln([\text{N}_2\text{O}_5]_t) &= -kt + \ln([\text{N}_2\text{O}_5]_0) \\ \ln([\text{N}_2\text{O}_5]_t) &= -(5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(300 \text{ s}) + \ln(0.25) \\ \ln([\text{N}_2\text{O}_5]_t) &= -0.153 - 1.386 = -1.539 \\ [\text{N}_2\text{O}_5]_t &= e^{-1.539} \approx 0.215 \text{ M}\end{aligned}$$

## 15 Modelli Teorici della Velocità di Reazione

Le leggi cinetiche sono empiriche. I seguenti modelli cercano di spiegare a livello molecolare perché la velocità dipende da concentrazione e temperatura.

### 15.1 La Teoria delle Collisioni

Questo modello si basa su tre postulati fondamentali per una reazione:

1. Le particelle dei reagenti devono **collidere**. La frequenza delle collisioni è proporzionale alla concentrazione dei reagenti.
2. Le particelle devono collidere con un'**orientazione geometrica corretta** per permettere la rottura dei vecchi legami e la formazione di quelli nuovi.
3. Le particelle devono collidere con un'**energia cinetica sufficiente** a superare una barriera energetica, nota come energia di attivazione.

### 15.2 Energia di Attivazione e l'Equazione di Arrhenius

La temperatura influenza in modo critico la velocità di reazione perché determina la frazione di molecole che possiedono l'energia minima per reagire.

**Definizione 15.1** (Energia di attivazione ( $E_a$ )). L'energia minima che le molecole devono possedere al momento della collisione affinché la reazione possa avvenire.

La relazione tra la costante di velocità  $k$ , la temperatura  $T$  e l'energia di attivazione  $E_a$  è descritta dall'**equazione di Arrhenius**:

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

dove  $A$  è il fattore pre-esponenziale (o fattore di frequenza), che tiene conto della frequenza delle collisioni e del fattore di orientazione, e  $R$  è la costante dei gas. Per calcolare  $E_a$  noti i valori di  $k$  a due diverse temperature ( $T_1$  e  $T_2$ ), si usa la forma logaritmica:

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

**Esempio 15.1** (Calcolo dell'energia di attivazione). La costante di velocità per la reazione  $2\text{HI(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$  è  $k_1 = 2.15 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $T_1 = 650 \text{ K}$  e  $k_2 = 2.39 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $T_2 = 700 \text{ K}$ . Calcolare l'energia di attivazione ( $E_a$ ).

**Soluzione:** Usiamo la forma a due punti dell'equazione di Arrhenius, con  $R = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ .

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) &= -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \ln\left(\frac{2.39 \times 10^{-7}}{2.15 \times 10^{-8}}\right) &= -\frac{E_a}{8.314}\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{650}\right) \\ \ln(11.12) &= -\frac{E_a}{8.314}(0.001428 - 0.001538) \\ 2.408 &= -\frac{E_a}{8.314}(-1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \\ E_a &= \frac{2.408 \times 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}}{1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} \\ E_a &\approx 182000 \text{ J/mol} = 182 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

### 15.3 La Teoria dello Stato di Transizione

Questa teoria raffina il concetto di energia di attivazione. Durante una collisione efficace, i reagenti formano una specie instabile ad alta energia chiamata **complesso attivato** o **stato di transizione**.

Lo stato di transizione è una configurazione molecolare transiente in cui i vecchi legami si stanno rompendo e i nuovi legami si stanno formando. Si trova al picco della barriera energetica della reazione (il massimo del diagramma di energia potenziale).

## 16 Meccanismi di Reazione

**Definizione 16.1** (Meccanismo di reazione). La sequenza di singoli stadi, detti **stadi elementari**, attraverso cui i reagenti si convertono in prodotti.

Ogni stadio elementare descrive un singolo evento molecolare (es. una collisione tra due molecole). La **molecolarità** di uno stadio elementare è il numero di particelle di reagente coinvolte. A differenza della reazione complessiva, **per uno stadio elementare, l'ordine di reazione è uguale alla sua molecolarità**.

**Definizione 16.2** (Stadio limitante (Rate-Determining Step, RDS)). Lo stadio elementare più lento in un meccanismo di reazione. Questo stadio agisce come un "collo di bottiglia" e determina la velocità e la legge cinetica dell'intera reazione.

Un meccanismo di reazione proposto è valido solo se soddisfa tre criteri:

1. La somma degli stadi elementari deve restituire l'equazione chimica complessiva bilanciata.
2. Gli stadi elementari devono essere chimicamente plausibili (es. coinvolgere poche particelle).
3. Il meccanismo deve essere coerente con la legge di velocità determinata sperimentalmente.

**Esempio 16.1** (Validazione di un meccanismo di reazione). La reazione complessiva  $2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(\text{g})$  ha una legge cinetica sperimentale data da  $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ . Viene proposto il seguente meccanismo a due stadi:

1.  $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$  (lento)
2.  $\text{NO}_2 + \text{F} \longrightarrow \text{NO}_2\text{F}$  (veloce)

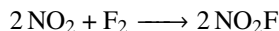
Questo meccanismo è coerente con la legge cinetica osservata?

**Soluzione:** Per valutare il meccanismo, verifichiamo i tre criteri richiesti.

**1. Somma degli stadi:** Sommiamo i due stadi elementari:



Cancellando l'atomo di Fluoro (F), che è un **intermedio di reazione**, otteniamo:



La somma degli stadi corrisponde alla reazione complessiva. Il criterio è soddisfatto.

**2. Plausibilità:** Gli stadi sono bimolecolari, il che è chimicamente molto comune e plausibile.

**3. Coerenza con la legge cinetica:** La velocità complessiva è determinata dallo stadio lento (stadio 1). Per uno stadio elementare, l'ordine di reazione è uguale alla molecolarità. Quindi, la legge di velocità predetta dal meccanismo è:

$$v = k_{\text{lento}}[\text{NO}_2]^1[\text{F}_2]^1$$

Questa legge di velocità teorica corrisponde perfettamente alla legge di velocità sperimentale  $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ . Pertanto, il meccanismo proposto è coerente con i dati sperimentali.

## 17 Catalisi

**Definizione 17.1** (Catalizzatore). Una sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica senza essere consumata nel processo.

Un catalizzatore agisce fornendo un **meccanismo di reazione alternativo** caratterizzato da un'energia di attivazione ( $E_a$ ) **più bassa**. Abbassando la barriera energetica, un numero maggiore di molecole possiede l'energia sufficiente per reagire, accelerando la reazione.

È importante notare che un catalizzatore:

- Accelera sia la reazione diretta sia quella inversa.
- Non modifica la termodinamica della reazione (es.  $\Delta H_{\text{reaz}}$  o  $\Delta G_{\text{reaz}}$ ).
- Non influenza la posizione dell'equilibrio chimico né la resa finale della reazione.



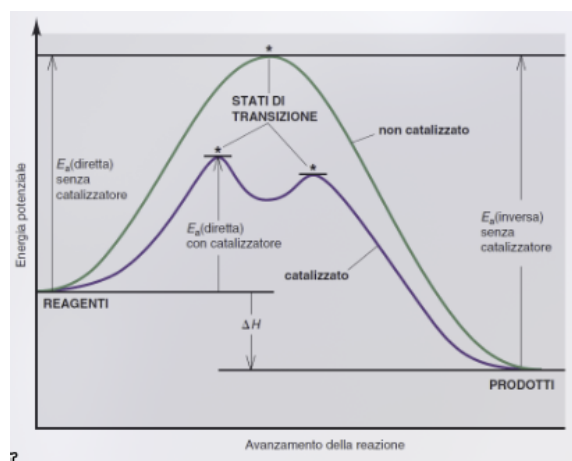


Figura 12: Diagramma del profilo energetico di una reazione esotermica non catalizzata e catalizzata.

## 18 Nomenclatura

**Definizione 18.1** (Nomenclatura). Il sistema di regole standardizzato utilizzato per denominare i composti chimici in modo univoco.

Per nominare un composto, la prima distinzione da fare è tra composti ionici e composti covalenti.

### 18.1 Nomenclatura dei Composti Ionici

Un composto ionico è formato da un catione (generalmente un metallo) e un anione (generalmente un non-metallo o un gruppo poliatomico). La regola generale per il nome è:

Nome dell'Anione + di + Nome del Catione

Mentre per la formula, l'ordine è invertito: prima il catione, poi l'anione.

#### Come Nominare i Cationi.

- **Cationi con Carica Fissa:** Per i metalli che formano un solo tipo di catione (Gruppi 1 e 2, Al, Zn, Ag, Cd), il nome del catione è semplicemente il nome dell'elemento. Esempio:  $\text{Na}^+$  è lo *ione Sodio*.
- **Cationi con Carica Variabile:** Per i metalli che possono formare più cationi (la maggior parte dei metalli di transizione), si usa il **Sistema di Stock**. Il nome del catione è il nome dell'elemento seguito dalla sua carica scritta in numeri romani tra parentesi. Esempi:  $\text{Fe}^{2+}$  è lo *ione Ferro(II)*;  $\text{Fe}^{3+}$  è lo *ione Ferro(III)*.

#### Come Nominare gli Anioni.

- **Anioni Monoatomici:** Il nome si forma prendendo la radice del nome del non-metallo e aggiungendo il suffisso **-uro**. Esempi:  $\text{Cl}^-$  è lo *ione Cloruro*;  $\text{S}^{2-}$  è lo *ione Solfuro*.

	1A (1)																	7A (17)	8A (18)
1	H <sup>+</sup>	2A (2)																H <sup>+</sup>	
2	Li <sup>+</sup>																	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>
3	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al <sup>3+</sup>				S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
4	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>				Cr <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>		Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>						Br <sup>-</sup>	
5	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>									Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>		Sn <sup>2+</sup> Sn <sup>4+</sup>				I <sup>-</sup>	
6	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>									Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup> Pb <sup>4+</sup>						
7																			

Figura 13: Alcuni ioni monoatomici comuni degli elementi

- **Anioni Poliatomici (Ossoanioni):** Sono anioni che contengono ossigeno legato a un altro non-metallo. Le regole tradizionali, le più usate, si basano su un sistema di prefissi e suffissi:

Tabella 10: Nomenclatura degli ossoanioni e dei loro acidi coniugati.

Prefisso	Nome Anione	Nome Acido	Esempio (Anione/Acido)
per-	radice + -ato	Acido per- + radice + -ico	Ione perclorato (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) / Acido perclorico (HClO <sub>4</sub> )
-	radice + -ato	Acido + radice + -ico	Ione clorato (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / Acido clorico (HClO <sub>3</sub> )
-	radice + -ito	Acido + radice + -oso	Ione clorito (ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) / Acido cloroso (HClO <sub>2</sub> )
ipo-	radice + -ito	Acido ipo- + radice + -oso	Ione ipoclorito (ClO <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) / Acido ipocloroso (HClO)

**Esempio 18.1** (Nomenclatura dei Composti Ioni).  
(Calcio). Nome: *Bromuro di Calcio*.

- **CaBr<sub>2</sub>:** L'anione è Br<sup>-</sup> (Bromuro), il catione è Ca<sup>2+</sup>

- **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** L'anione è O<sup>2-</sup> (Ossido). Per bilanciare la carica totale di -6 dei tre ossidi, i due ferri devono avere una carica totale di +6, quindi ogni ferro è Fe<sup>3+</sup> (Ferro(III)). Nome: *Ossido di Ferro(III)*.
- **CuSO<sub>4</sub>:** L'anione è SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Solfato). Il rame deve quindi essere Cu<sup>2+</sup> (Rame(II)). Nome: *Solfato di Rame(II)*.

## 18.2 Nomenclatura dei Composti Covalenti Binari

Questi composti sono formati da due non-metalli. La nomenclatura usa prefissi greci per indicare il numero di atomi di ciascun elemento.

La regola generale è:

Prefisso-Radice del 2° elemento + -uro + di + Prefisso-Nome del 1° elemento

- L'elemento meno elettronegativo si scrive per primo nella formula e si nomina per secondo.

Tabella 11: Prefissi greci usati nella nomenclatura covalente.

Numero	Prefisso	Numero	Prefisso
1	mono-	6	esa-
2	di-	7	epta-
3	tri-	8	otta-
4	tetra-	9	nona-
5	penta-	10	deca-

- Il prefisso *mono-* viene solitamente omissso per il primo elemento.

**Esempio 18.2** (Nomenclatura dei composti covalenti binari).  $\text{CO}$  è l'*Ossido di Carbonio* (o Monossido);  $\text{CO}_2$  è il *Diossido di Carbonio*;  $\text{N}_2\text{O}_4$  è il *Tetrossido di Diazoto*.

### 18.3 Nomenclatura degli Acidi

Un acido è una sostanza che, sciolta in acqua, produce ioni  $\text{H}^+$ .

**Idracidi (Acidi Binari).** Sono formati da idrogeno e un non-metallo. Si nominano con la regola:

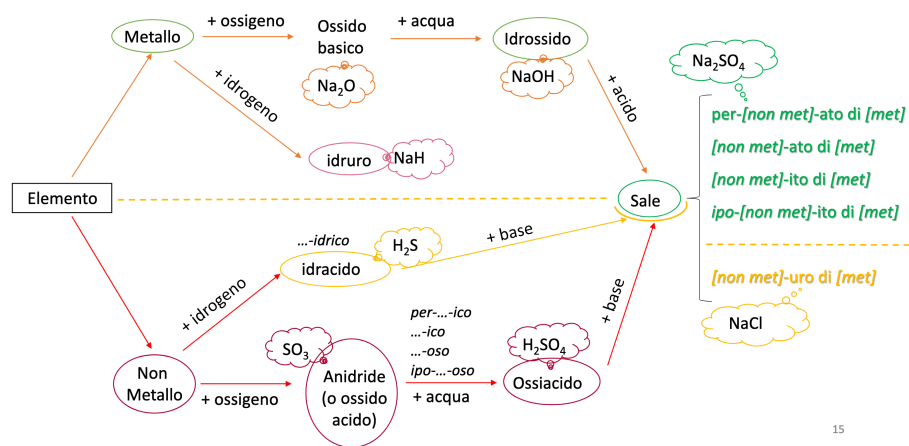
Acido + Radice del non-metallo + -idrico

**Esempio 18.3** (Nomenclatura degli Idracidi).  $\text{HCl(aq)}$  è l'*Acido Cloridrico*;  $\text{H}_2\text{S(aq)}$  è l'*Acido Solfidrico*.

**Ossiacidi.** Sono formati da idrogeno, ossigeno e un non-metallo. I loro nomi derivano direttamente da quelli degli ossoanioni, cambiando i suffissi:

- Il suffisso **-ato** dell'anione diventa **-ico** nell'acido.
- Il suffisso **-ito** dell'anione diventa **-oso** nell'acido.
- I prefissi *ipo-* e *per-* si conservano.

**Esempio 18.4** (Nomenclatura degli Ossiacidi).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deriva dallo ione solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), quindi è l'*Acido Solforico*.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  deriva dallo ione solfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), quindi è l'*Acido Solforoso*.  $\text{HClO}_4$  deriva dallo ione perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), quindi è l'*Acido Perclorico*.



15

Figura 14: Schema riepilogativo sulla nomenclatura

## A Elenco delle definizioni

1.1	Definizione (Chimica) . . . . .	4	8.1	Definizione (Prima Legge della Termodinamica) . . . . .	37
3.1	Definizione (Quanto di Energia) . .	11	8.2	Definizione (Entropia ( $S$ )) . . . . .	41
3.2	Definizione (Fotone) . . . . .	12	8.3	Definizione (Terza Legge della Termodinamica) . . . . .	41
3.3	Definizione (Dualismo Onda-Particella)	15	8.4	Definizione (Seconda Legge della Termodinamica) . . . . .	42
3.4	Definizione (Principio di Indeterminazione) . . . . .	15	8.5	Definizione (Energia Libera di Gibbs ( $G$ )) . . . . .	42
3.5	Definizione (Orbitale Atomico) . . .	17	8.6	Definizione (Solidi cristallini) . . .	43
3.6	Definizione (Numero Quantico di Spin ( $m_s$ )) . . . . .	19	8.7	Definizione (Solidi amorfi) . . . . .	43
3.7	Definizione (Principio di Esclusione di Pauli) . . . . .	20	9.1	Definizione (Equilibrio Chimico) . .	45
3.8	Definizione (Principio di Aufbau) .	20	9.2	Definizione (Costante di Equilibrio ( $K_c$ ))	45
3.9	Definizione (Regola di Hund) . . . .	20	9.3	Definizione (Quoziente di Reazione ( $Q_c$ )) . . . . .	46
3.10	Definizione (Configurazione elettronica) . . . . .	20	9.4	Definizione (Principio di Le Châtelier)	46
3.11	Definizione (Elettroni interni) . . .	21	10.1	Definizione (Acido di Brønsted-Lowry)	49
3.12	Definizione (Elettroni di valenza) . .	21	10.2	Definizione (Base di Brønsted-Lowry)	49
4.1	Definizione (Serie Isoelettronica) . .	23	10.3	Definizione (Coppia Coniugata Acido-Base) . . . . .	50
4.2	Definizione (Energia di Ionizzazione)	23	10.4	Definizione (Costante di Dissociazione Acida ( $K_a$ )) . . . . .	51
4.3	Definizione (Affinità Elettronica) . .	24	10.5	Definizione (pH e pOH) . . . . .	51
4.4	Definizione (Elettronegatività) . . .	25	10.6	Definizione (Tampone Acido-Base)	52
5.1	Definizione (Legame Chimico) . . . .	26	10.7	Definizione (Titolazione Acido-Base)	52
5.2	Definizione (Legame Covalente) . . .	26	11.1	Definizione (Reazione Redox) . . . .	52
5.3	Definizione (Legame Covalente Polare)	26	11.2	Definizione (Ossidazione) . . . . .	53
5.4	Definizione (Legame Ionico) . . . . .	27	11.3	Definizione (Riduzione) . . . . .	53
5.5	Definizione (Legame Metallico) . . .	27	11.4	Definizione (Agente Riducente) . . .	53
5.6	Definizione (Formula di Lewis) . . .	27	11.5	Definizione (Agente Ossidante) . . .	53
5.7	Definizione (Forze Intermolecolari)	30	11.6	Definizione (Numero di Ossidazione (N.O.)) . . . . .	53
6.1	Definizione (Unità di massa atomica (uma o u)) . . . . .	32	13.1	Definizione (Elettrochimica) . . . . .	55
6.2	Definizione (Mole (mol)) . . . . .	32	13.2	Definizione (Cella Elettrochimica) .	55
6.3	Definizione (Numero di Avogadro ( $N_A$ ))	32	13.3	Definizione (Anodo) . . . . .	55
6.4	Definizione (Massa Molare (MM)) . .	32	13.4	Definizione (Catodo) . . . . .	55
7.1	Definizione (Equazione chimica) . . .	34	13.5	Definizione (Ponte Salino) . . . . .	55
7.2	Definizione (Bilanciamento) . . . .	34	13.6	Definizione (Potenziale di Riduzione Standard ( $E^\circ$ )) . . . . .	57
7.3	Definizione (Coefficienti Stechiometrici) . . . . .	34	13.7	Definizione (Equazione di Nernst) .	57
7.4	Definizione (Formula Empirica) . . .	35	13.8	Definizione (Batteria) . . . . .	58
7.5	Definizione (Formula Molecolare) . .	35	13.9	Definizione (Elettrolisi) . . . . .	58
7.6	Definizione (Reagente Limitante) . .	36	13.10	Definizione (Legge di Faraday dell'Elettrolisi) . . . . .	58
7.7	Definizione (Resa Teorica) . . . . .	36	14.1	Definizione (Cinetica chimica) . . .	59
7.8	Definizione (Resa Effettiva) . . . . .	36	14.2	Definizione (Velocità di reazione) .	59

14.3	Definizione (Legge di velocità) . . .	60	18.1	Esempio (Nomenclatura dei Composti Ioni) . . . . .	66
14.4	Definizione (Tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ )) . . . . .	61	18.2	Esempio (Nomenclatura dei composti covalenti binari) . . . . .	67
15.1	Definizione (Energia di attivazione ( $E_a$ ))	62	18.3	Esempio (Nomenclatura degli Idracidi)	67
16.1	Definizione (Meccanismo di reazione)	63	18.4	Esempio (Nomenclatura degli Ossiacidi) . . . . .	67
16.2	Definizione (Stadio limitante (Rate-Determining Step, RDS)) . . . . .	63			
17.1	Definizione (Catalizzatore) . . . . .	64			
18.1	Definizione (Nomenclatura) . . . . .	65			

## B Elenco degli esercizi

6.1	Esempio (Calcolo delle moli di un composto) . . . . .	33
8.1	Esempio (Calcolo dell'entalpia con la legge di Hess) . . . . .	38
8.2	Esempio (Il Ciclo di Born-Haber per il Cloruro di Sodio (NaCl).) . . . . .	39
9.1	Esempio (Calcolo di $K_c$ ) . . . . .	45
9.2	Esempio (Uso di Q per Prevedere la Direzione) . . . . .	46
9.3	Esempio (Variazione di Pressione) .	47
9.4	Esempio (Variazione di Temperatura)	47
10.1	Esempio (Identificazione delle Coppie Coniugate) . . . . .	50
10.2	Esempio (Calcolo del pH di un Acido Debole) . . . . .	51
10.3	Esempio (Calcolo del pH di un Acido Forte) . . . . .	51
10.4	Esempio (Calcolo del pH di un Tampone) . . . . .	52
10.5	Esempio (Calcolo in una Titolazione)	52
14.1	Esempio (Calcolo della velocità media)	59
14.2	Esempio (Esempio di ordine di reazione) . . . . .	60
14.3	Esempio (Determinazione sperimentale della legge cinetica) . . . . .	60
14.4	Esempio (Uso della legge integrata e del tempo di dimezzamento) . . . . .	62
15.1	Esempio (Calcolo dell'energia di attivazione) . . . . .	63
16.1	Esempio (Validazione di un meccanismo di reazione) . . . . .	64