

Chemistry

30 aprile 2023

Indice

Elenco delle figure	iv
1 Introduzione.	1
1.1 Materia.	1
1.2 Teoria atomica.	1
1.3 Peso atomico.	2
1.4 Teoria atomica moderna.	3
2 Stechiometria.	3
2.1 Ioni.	4
2.2 Stechiometria.	4
2.3 Mole.	4
2.4 Equazioni chimiche.	5
3 Struttura elettronica.	5
3.1 Natura della luce.	6
3.2 Spettri atomici.	7
3.3 Modello atomico di Bohr.	7
3.4 Dualismo onda-particella.	7
3.5 Atomo secondo la teoria quantistica.	8
3.6 Funzioni d'onda per l'elettrone nell'atomo di idrogeno: gli orbitali.	9
3.7 Forma ed energia degli orbitali atomici.	10
3.8 Energia degli orbitali negli atomi a più elettroni.	10
3.9 Configurazioni elettroniche.	11
3.9.1 Diagrammi orbitalici.	11
3.9.2 Elementi $Z = 1 - 36$	12
3.10 Riempimento orbitali e tavola periodica.	13
3.10.1 Classificazione degli elettroni.	14
3.11 Andamenti periodici.	14
3.11.1 Carica efficace.	14
3.11.2 Raggio atomico.	15
3.11.3 Energia di ionizzazione.	15
3.11.4 Affinità elettronica.	16
4 Configurazione degli ioni monoatomici.	16
4.1 Serie isoelettrica.	17

5 Raggio ionico.	17
6 Legame chimico.	18
6.1 Simboli di Lewis.	18
6.2 Ionico.	19
6.3 Covalente.	19
6.4 Metallico.	21
7 Struttura di Lewis.	22
7.1 Risonanza.	22
7.2 Eccezioni alla regole dell'ottetto.	23
8 Teoria VSEPR.	24
9 Geometria e polarità.	25
10 Legame di valenza e ibridazione degli orbitali.	26
11 Teoria orbitali molecolari.	28
12 Stati di aggregazione.	30
12.1 Transizioni.	31
12.2 Forze intermolecolari.	32
12.2.1 Legame a idrogeno.	33
12.2.2 Polarizzabilità.	34
12.3 Stato solido.	34
13 Soluzioni.	35
13.1 Energia.	36
13.2 Solubilità.	37
13.3 Concentrazione.	38
14 Nomenclatura chimica.	38
14.1 Composti ionici binari.	38
14.2 Ossoanioni.	40
14.3 Acidi.	40
14.4 Composti covalenti binari.	41
15 Termodinamica chimica.	41
15.1 Entalpia.	41
15.2 Cinetica chimica.	43
15.2.1 Legge cinetica.	43
15.2.2 Leggi cinematiche integrate.	44
15.3 Teoria delle collisioni.	45
15.3.1 Teoria dello stato di transizione.	45
15.4 Catalisi.	45
15.5 Meccanismi di reazione.	46

16 Equilibrio.	46
16.1 Costante di equilibrio.	47
16.2 Principio di Le Châtelier.	49
17 Equilibrio di solubilità.	52
17.1 Composti ionici poco solubili.	52
17.2 Costante del prodotto di solubilità.	52
18 Acidi e basi.	53
18.1 Arrhenius.	53
18.2 Brønsted-Lowry.	54
18.3 pH.	55
18.4 Acidi poliprotici.	57
18.5 Soluzioni saline.	57
18.6 Soluzioni tampone.	60
18.7 Acidi e basi di Lewis.	63
19 Ossido-riduzione.	64
20 Elettrochimica.	67

Elenco delle figure

1	Orbitali s.	9
2	Orbitali p.	10
3	Orbitali d.	10
4	Configurazione elettronica Z=1-10.	12
5	Configurazione elettronica Z=11-18.	12
6	Configurazione elettronica Z=19-27.	13
7	Configurazione elettronica Z=28-36.	13
8	Carica efficace.	15
9	Energia di ionizzazione.	16
10	Tendenze della tavola periodica.	16
11	Energia di legame dell'idrogeno.	20
12	Geometria molecolare.	25
13	Sovrapposizione.	26
14	Orbitali ibridi.	27
15	Funzioni d'onda.	28
16	Diagramma MO per H ₂	29
17	Diagramma MO per He ₂ ⁺ e He ₂	30
18	Diagramma MO per O ₂	30
19	Cambi di fase.	31
20	Diagramma di fase per l'anidride carbonica e l'acqua.	32
21	Tipi di forze intermolecolari.	33
22	Temperature di ebollizione.	33
23	Forze intermolecolari in soluzione.	36
24	Ioni monoatomici.	39
25	Ioni monoatomici dei metalli di transizione.	39
26	Ioni poliatomici.	40
27	Nomenclatura in base al numero di ossidazione per gli ossoanioni.	40
28	Tabella esempio.	49
29	Tabella riassuntiva delle perturbazioni nel principio di Le Châtelier.	51
30	Grafico della resa rispetto la temperatura della produzione di ammoniaca.	51

1 Introduzione.

La chimica studia la materia, le sue proprietà e trasformazioni associate all'energia. La chimica è fondamentale per lo sviluppo di farmaci, conversione e stoccaggio di energia, tecnologia, materiali sostenibili.

1.1 Materia.

La materia è tutto ciò che occupa spazio ed ha massa. Quello che importa è la composizione e le proprietà specifiche della materia. Essa si presenta in tre stati di aggregazione: lo stato solido ha forma e volume fissi, a livello microscopico gli atomi sono in posizioni rigide; lo stato liquido ha volume fisso, ma non forma propria, e gli atomi sono liberi di muoversi seppur essendo vicini tra loro; un gas non forma alcuna superficie, si adatta alla forma del recipiente riempendolo completamente, le particelle sono libere di muoversi.

Le proprietà della materia si dividono in proprietà fisiche e chimiche: le proprietà fisiche non trasformano una sostanza in un'altra (temperatura, colore, densità) e si dividono in proprietà intensive ed estensive; le proprietà chimiche sono le proprietà che si presentano quando una sostanza si trasforma in un'altra (infiammabilità, corrosività). Le trasformazioni della materia si distinguono in trasformazioni fisiche e chimiche: le prime non cambiano la natura della materia; le seconde cambiano la composizione della materia.

Una sostanza pura ha proprietà e composizione proprie. Esse si dividono in elementi e composti. I composti si trasformano in elementi per mezzo di trasformazioni chimiche. Una miscela è una sostanza che si può separare nelle sostanze costituenti tramite metodi fisici. Le miscele si dividono in omogenee (le soluzioni, hanno proprietà uniformi ovunque) ed eterogenee (le proprietà dipendono dallo specifico campione).

1.2 Teoria atomica.

La teoria atomica di Dalton (1800 circa) afferma che:

- Tutta la materia è costituita da atomi, cioè particelle indivisibili.
- Gli atomi di un elemento non si possono trasformare in atomi di un altro elemento.
- Gli atomi di un elemento sono identici nella massa e nelle altre proprietà e sono diversi dagli atomi di qualsiasi altro elemento.
- I composti sono formati dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di differenti elementi.

Questa teoria era postulata senza prove, ma spiegava le osservazioni empiriche fatte al tempo. Tale teoria spiega le leggi delle combinazioni chimiche come:

- Legge della composizione definita: indipendentemente dalla sua fonte, un particolare composto chimico è costituito dagli stessi elementi negli stessi rapporti di massa; in base al quarto postulato della teoria di Dalton, il tipo di atomi ed il loro numero relativo è costante.
- Legge della conservazione della massa: in base al terzo postulato della teoria di Dalton, gli atomi, e quindi la loro massa, vengono conservati nelle reazioni chimiche.

Non c'era comunque nessuna prova dell'esistenza degli atomi. Essa è arrivata cento anni dopo e si è scoperto che gli atomi non sono indivisibili, ma anch'essi hanno una struttura. La prima prova dell'esistenza degli atomi è stata la scoperta dell'elettrone, una particella subatomica. La scoperta dell'elettrone è avvenuta tramite lo studio dei raggi catodici: si prendono due piastre di metallo, di cui una ha un piccolo foro. Vi si applica una differenza di potenziale sostanziale. Tutto ciò è sotto vuoto. Le due piastre sono collegate ad un tubo di vetro alla cui estremità presenta uno schermo fluorescente. Quando la tensione era abbastanza alta si vedevano dei puntini sullo schermo fluorescente, questi puntini erano gli estremi dei raggi catodici generati dalle due piastre (in particolare generate dal catodo). Inoltre, si osserva che applicando un campo magnetico il raggio devia. Inoltre, si nota che in presenza di un campo elettrico, il raggio devia verso la placca positiva, quindi le particelle sono cariche negativamente. Grazie alla deviazione è possibile misurare il rapporto tra carica e massa. Tali cariche sono inoltre proprietà intrinseche della materia e quindi non dipendono dal materiale.

L'esperimento di Millikan porta a misurare la carica dell'elettrone e quindi la massa. Si nebulizzano delle goccioline d'olio. Alcune delle particelle scendono attraverso un foro. Le si colpisce con dei raggi X che caricano elettricamente tali particelle. Variando la differenza di potenziale tra le due placche poste sopra e sotto le particelle d'olio, si nota che la velocità di caduta delle particelle cambia. Così si può dedurre quanta carica tali particelle avessero. Si nota che la carica di ogni gocciolina è un multiplo di una carica elementare, che è quella dell'elettrone $-1.602 \cdot 10^{-19}$ C, da cui si ricava la massa $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg.

Si sa che gli atomi sono neutri, pertanto essi non possono essere costituiti solo da elettroni anche perché il calcolo della massa non corrisponderebbe all'osservazione empirica. Per questo si ipotizza la teoria dell'atomo a panettone. Un altro esperimento fatto è quello di Rutherford. Al tempo si sapeva che alcuni elementi emettevano particelle (alfa, beta, gamma). L'idea di Rutherford è di utilizzare i fasci di radiazioni (particelle alfa) di sostanze radioattive facendoli incidere su un sottile foglio d'oro. Questo perché per la teoria a panettone si pensa che tutti tali raggi dovessero passare attraverso il foglio. Tuttavia, alcuni raggi venivano deflessi con angoli significativi. Questo si spiegava con l'ipotizzazione dell'incidenza delle particelle alfa su una piccola regione dell'atomo, cioè il nucleo.

Quindi l'atomo è costituito da una carica diffusa che costituisce la maggior parte del volume, al cui centro è presente il nucleo.

In quanto i valori di carica e massa assolute sono estremamente piccole, allora è costume utilizzare dei valori relativi.

1.3 Peso atomico.

Ogni elemento ha un atomo specifico. Esso viene rappresentato come ${}_Z^A X$ con X simbolo atomico, Z numero atomico, N numero di neutroni, A numero di massa. Il numero di protoni è fisso per ogni elemento, mentre il numero di neutroni può variare. Quando due elementi differiscono per il numero di neutroni, essi sono detti isotopi: ${}_{92}^{235} U$ e ${}_{92}^{238} U$. Molto spesso, in natura esiste un isotopo più abbondante degli altri. La massa riportata nella tavola periodica è la massa ponderata per l'abbondanza naturale.

1.4 Teoria atomica moderna.

- Tutta la materia è costituita da atomi. L'atomo è la particella più piccola che identifica in modo univoco un elemento.
- Gli atomi di un elemento non possono trasformarsi negli atomi di un altro in una reazione chimica. Elementi possono essere convertiti in altri solo in una reazione nucleare.
- Tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni e di elettroni che determina il comportamento chimico dell'elemento. Gli isotopi di un elemento differiscono nel numero di neutroni, dunque nel numero di massa. Un campione di un elemento viene considerato come se tutti i suoi atomi avessero una massa media.
- I composti sono formati dalla combinazione di due o più elementi in rapporti specifici.

Gli elementi vengono riportati nella tavola periodica, di cui successivamente si vedono le proprietà. Gli elementi sono riportati in ordine atomico crescente e posizionati in modo tale che gli atomi della stessa colonna (gruppo) hanno proprietà simili. Le righe si chiamano periodi. In genere, la tavola indica il numero di protoni, il simbolo e la massa atomica.

2 Stechiometria.

In natura poche sostanze si presentano come atomi isolati: i gas nobili. Tutti gli altri elementi si presentano in forma tale per cui gli atomi si combinano tra loro. Gli elementi a destra nella tavola periodica si presentano in natura sotto forma di molecole, in particolare in particelle di due atomi. Una molecola è un'unità strutturale indipendente costituita da due o più atomi tenuta insieme da legami chimici (covalenti). L'interazione tra una molecola e l'altra è molto più debole delle forze intramolecolari. Le molecole sono alla base dei composti molecolari. Inoltre, una molecola è la più piccola particella di una sostanza che mantiene inalterate la composizione e le proprietà chimiche.

In una formula chimica si usano i simboli degli elementi ed i pedici numerici indicano la specie ed il numero di ciascun atomo. Esistono vari tipo di formule chimica:

- Empirica, mostra il numero relativo di ciascun elemento. La formula del perossido di idrogeno è HO.
- Molecolare, mostra il numero reale di atomi di ciascun elemento. La formula del perossido di idrogeno è H₂O₂.
- Struttura, mostra il numero di atomi e i legami tra di essi.

La rappresentazione della molecola avviene per

- Formula chimica, mostra solo i numeri relativi.
- Formula di struttura, ogni coppia di elettroni è rappresentata con una linea oppure due puntini.

- Modelli ball-and-stick, angoli e dimensioni relative sono accurate, ma le distanze esagerate.
- Modelli space-filling, sono versioni accuratamente ingrandite delle molecole, ma non rappresentano i legami.

2.1 Ioni.

Dal punto di vista elettrico gli atomi sono elettricamente neutri. Tuttavia, esistono atomi carichi elettricamente detti ioni che possono essere monoatomici oppure poliatomici legati da legami covalenti che hanno una carica netta.

Il catione è lo ione di carica positiva. L'anione è lo ione di carica negativa. In generale i cationi sono sempre più piccoli a causa della maggiore carica positiva rispetto a quella negativa. Gli ioni sono le unità fondamentali dei composti ionici, cioè dei composti formati da cationi e anioni alternati disposti in un reticolo.

2.2 Stechiometria.

La stechiometria è lo studio delle relazioni di massa in chimica.

Le masse atomiche sono le masse relative degli atomi dei diversi elementi. L'unità di massa atomica u è $\frac{1}{12} {}^{12}\text{C} = 1.6605 \cdot 10^{-24}$ g (si può anche scrivere Carbonio-12). La massa atomica riportata sulla tavola periodica dipende dall'abbondanza isotopica.

La massa delle molecole è determinata dalla somma delle masse atomiche moltiplicata per l'abbondanza degli atomi nella molecola particolare. Per i composti ionici si utilizza la massa formula perché tali composti non sono costituiti da molecole, quindi si utilizza la massa della quantità fondamentale che costituisce il composto.

2.3 Mole.

Le trasformazioni chimiche avvengono insieme a reazioni tra unità microscopiche elementari. Quindi, è fondamentale conoscere il numero di atomi presenti in una sostanza. Per fare questo si usa il concetto di mole. Essa è la misura della quantità di sostanza ed è pari a tante entità elementari quanti sono gli atomi in 12 g di Carbonio-12, ${}^{12}\text{C}$. Una mole contiene $6.022 \cdot 10^{23}$ cioè il numero di Avogadro N_A . Infatti, in una mole di Carbonio-12 c'è una mole di atomi ed essa pesa 12 grammi, pertanto $\frac{12 \text{ g}}{12 \text{ u}} = \frac{12}{12 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24}} = 6.022 \cdot 10^{23}$. Una mole di diverse sostanze ha volume e massa diverse.

La massa molare \mathcal{M} di una sostanza è uguale alla massa di una mole di sue entità espressa in grammi. Per gli elementi monoatomici, la massa molare è numericamente uguale alla massa atomica. Infatti, la massa molare è la massa atomica per il numero di Avogadro, tuttavia l'unità di massa atomica è il reciproco del numero di Avogadro, pertanto la massa molare coincide numericamente con la massa atomica.

Per gli elementi molecolari ed i composti è necessario conoscere la formula per determinare la massa molare.

Alcune formule:

$$m = n\mathcal{M}, \quad N = nN_A$$

con m massa in grammi, n numero di moli, \mathcal{M} massa molare, N numero di entità, N_A numero di Avogadro.

La percentuale in massa si può usare per calcolare la massa di un particolare elemento in una data massa di composto.

$$\%A = \frac{m_A}{m_{\text{tot}}} \cdot 100$$

Dalle analisi elementari si può dedurre la formula empirica che fornisce solo i rapporti relativi tra gli elementi nella molecola. D'altra parte la formula molecolare contiene il numero reale di atomi.

La formula molecolare è sempre un multiplo della formula empirica, quindi la massa molare è multiplo della massa ottenuta dalla formula empirica.

Nei composti organici si procede per analisi di combustione, si fa bruciare la sostanza con l'ossigeno e si analizza la massa di anidride carbonica ed acqua.

Tuttavia, seppur avendo la stessa formula molecolare, due sostanze possono avere formule di struttura diverse.

2.4 Equazioni chimiche.

Un'equazione chimica è un enunciato in formule che esprime le identità e le quantità delle sostanze che partecipano ad una trasformazione chimica o fisica.



Bisogna bilanciare un'equazione chimica per il principio di conservazione della massa. Inoltre, bisogna specificare lo stato di aggregazione: solido (*s*), soluzione acquosa (*aq*), gas (*g*).

Le reazioni avvengono spesso in sequenza. Il prodotto di una reazione diventa il reagente della successiva. La reazione complessiva è la somma delle varie reazioni: ogni sostanza che si forma in una reazione ed è utilizzata in quella successiva si può eliminare.

Reagenti limitanti. Un reagente può limitare la quantità di prodotto che si può formare. Il reagente limitante è completamente consumato nella reazione. Gli altri reagenti sono detti in eccesso.

Resa. La resa teorica è la quantità di prodotto calcolata utilizzando i rapporti molari dell'equazione bilanciata. La resa effettiva è la quantità di prodotto ottenuto in realtà.

$$\text{RESA PERCENTUALE} = \frac{\text{RESA EFFETTIVA}}{\text{RESA TEORICA}} \cdot 100$$

3 Struttura elettronica.

Il modello a sistema solare ipotizzato da Rutherford va contro le leggi della fisica classica. L'elettrone, per essere in orbita, deve essere tale per cui l'energia cinetica equivale all'energia potenziale. Il problema è che gli elettroni sono carichi ed essendo in movimento accelerato, essa emette una radiazione elettromagnetica, così perdendo energia. Quindi, nel modello planetario, tali particelle dovrebbero perdere energia durante il moto, pertanto dovrebbe decadere sul nucleo con una traiettoria a spirale.

Tuttavia, è noto che l'orbita dell'elettrone è stabile. Esistono altre debolezze a tale modello: diventa difficile spiegare gli atomi che presentano più elettroni, perché non sa come trattare la repulsione dovuta alla stessa carica. Inoltre, non sa spiegare come poter tornare a due sistemi planetari separati, una volta che essi hanno formato un legame.

3.1 Natura della luce.

Per questo bisogna andare oltre la fisica classica attraverso l'introduzione della fisica quantistica. La comprensione del comportamento degli elettroni dell'atomo è derivato dall'analisi della luce emessa o assorbita dalle sostanze. La luce è un tipo di radiazione elettromagnetica, detta anche energia radiante. Nell'elettromagnetismo le radiazioni presentano proprietà ondulatorie caratterizzate da alcune variabili:

- Frequenza ν .
- Lunghezza d'onda λ .
- Ampiezza.

La velocità della radiazione elettromagnetica in uno stesso mezzo è costante e nel vuoto è $c = \nu\lambda$.

La luce è solamente una parte dello spettro elettromagnetico. In ordine crescente di lunghezza d'onda si hanno i raggi γ , raggi X, ultravioletto, visibile, infrarosso, microonde e radioonde. Il visibile corrisponde a lunghezze d'onda comprese tra 400 e 750 nm.

Secondo la fisica classica, le onde si comportano diversamente dalle particelle. I fronti d'onda si propagano da fenditure come una nuova sorgente. Le particelle proseguono inalterate attraverso delle fenditure. Pertanto, con onde luminose incidenti su due fenditure, si osservano delle figure di interferenza, costituite da regioni luminose alternate a regioni oscure dovute all'interferenza costruttiva e distruttiva, rispettivamente.

All'inizio del 1900, alcuni esperimenti hanno evidenziato i limiti dell'interpretazione delle radiazioni elettromagnetiche solo come onde. Il primo esperimento è stato la radiazione di corpo nero. Questa radiazione è chiamata di corpo nero e Planck osserva che il colore e l'intensità dipende dalla temperatura. La lunghezza d'onda e la frequenza sono correlate al colore, mentre la temperatura è correlata all'energia. Da ciò si trova la relazione $E = nh\nu$ (con h costante di Planck) cioè l'energia è il multiplo intero dell'energia di qualche entità fondamentale, detta quanto. Planck ipotizza che ogni oggetto può emettere e assorbire energia solo in determinate quantità e non in un continuo.

Un secondo esperimento fondamentale per lo sviluppo della teoria quantistica è l'effetto photoelettrico studiato dal premio nobel Einstein. Irradiando una lastra di metallo con un raggio luminoso incidente, tale lastra emette elettroni. Tuttavia, non tutte le frequenze causano l'effetto photoelettrico: sotto una certa frequenza di soglia tale effetto non si verifica. Si ipotizza che la radiazione elettromagnetica è composta da quanti di energia detti fotoni i quali hanno energia $E = h\nu$. Quindi gli elettroni possono essere emessi solo se i fotoni hanno frequenza, quindi energia abbastanza alta per vincere le forze di interazione all'interno del metallo. Pertanto, $E_\gamma > \phi$, l'energia del fotone dev'essere maggiore dell'energia soglia anche detta funzione lavoro del metallo in quanto dipende dal metallo particolare.

3.2 Spettri atomici.

Si esegue un'analisi spettrale di una radiazione policromatica. Tramite un prisma, la rifrazione causa la separazione delle singole lunghezze d'onda della luce in questione. Si prende un tubo di vetro riempito di idrogeno sottoposto ad un'alta differenza di potenziale così che gli atomi emettano una radiazione. Compiendo l'analisi monocromatica, si osserva che vengono emesse solo quattro specifiche lunghezze d'onda: 410.1, 434.1, 486.1, 656.3 nm. Per vari elementi si hanno lunghezze d'onda specifiche diverse. Senza limitarsi allo spettro visibile, esistono tre serie totali: ultravioletta, visibile, infrarossa. Tali lunghezze d'onda sono legate da

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

con n_1 (numero quantico principale) diverso per ogni serie (nella visibile si ha $n_1 = 2$ e $n_2 > 2$), e con R_H costante di Rydberg.

3.3 Modello atomico di Bohr.

Bohr ipotizza un modello dell'atomo su tre postulati, cioè nozioni di cui non si hanno prove sperimentali. Tale modello si basa su:

- L'atomo di idrogeno ha certi livelli energetici permessi detti stati stazionari a cui è associata un'orbita circolare fissa dell'elettrone al nucleo.
- L'atomo non irraggia energia mentre è in uno stato stazionario.
- L'atomo compie una transizione in un altro stato stazionario soltanto assorbendo o emettendo un fotone la cui energia è uguale alla differenza di energia tra i due stati $\Delta E = h\nu$.

Quando l'elettrone si trova nella sua orbita più vicina al nucleo, si dice che l'atomo è nel suo stato fondamentale cioè il livello energetico più basso. Lo stato per cui l'elettrone si trova a distanza infinita dal nucleo ha energia zero.

A seconda di quale transizione si prende in considerazione, la lunghezza del fotone emesso differisce in modo sostanziale. La serie ultravioletta corrisponde ai salti fino allo stato fondamentale. La serie visibile corrisponde ai salti fino allo stato 2. La serie infrarossa coincide con i salti fino allo stato 3. Segue che

$$\Delta E = -hcR_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Dove c è la velocità della luce.

3.4 Dualismo onda-particella.

La radiazione elettromagnetica, creduta a lungo solamente di natura ondulatoria, presenta anche una natura corpuscolare. La meccanica quantistica ipotizza il fatto che materia ed energia sono forme alternative della stessa entità. Come la luce ha sia natura corpuscolare che ondulatoria, così de Broglie ipotizza ciò per la materia: $\lambda = \frac{h}{mv}$, m massa, v velocità. L'ipotesi di de Broglie afferma che ogni particella ha una propria lunghezza d'onda. Per la materia, la lunghezza d'onda diminuisce con

l'aumentare della massa e l'aumentare della velocità. La verifica dell'intuizione di de Broglie viene dalle figure di diffrazione dei raggi X e degli elettroni su di una lamina di metallo. La figura di diffrazione dei raggi X è causata dal reticolo degli atomi nella lamina di alluminio e compaiono dei cerchi. Facendo incidere degli elettroni sulla lamina ad una velocità tale che la lunghezza d'onda di de Broglie corrisponde alla medesima lunghezza d'onda dei raggi X, si ottiene una figura di diffrazione analoga al caso precedente. L'unico modo di spiegare che le particelle provochino figure di diffrazione è ipotizzare che esse si comportino come un'onda. Da ciò deriva il principio di indeterminazione di Heisenberg, $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{4\pi}$. Nel mondo macroscopico, la quantità a sinistra è sempre maggiore. L'implicazione più grande di tale principio è che nell'atomo non si può conoscere la posizione esatta dell'elettrone, nota la quantità di moto, e viceversa. L'elettrone è quindi definito da una funzione d'onda che possiede determinate proprietà. Si parla di funzioni d'onda stazionarie, cioè non si propagano nello spazio, ma sono vincolate.

3.5 Atomo secondo la teoria quantistica.

La materia-onda associata all'elettrone si muove nello spazio attorno al nucleo da cui è continuamente influenzata. L'elettrone è descritto da una funzione d'onda. L'equazione d'onda di Schrödinger permette di calcolare i livelli di energia permessi per gli elettroni in un atomo. Il quadrato della funzione d'onda dà la densità di probabilità, cioè una misura della probabilità di trovare un elettrone con una particolare energia in una particolare regione dell'atomo.

La probabilità di trovare un elettrone ad una certa distanza dal nucleo nell'atomo di idrogeno nello stato fondamentale è maggiore vicino al nucleo, diventando più piccola allontanandosi. Tuttavia, si utilizza la distribuzione di probabilità radiale, cioè la probabilità ad una certa distanza dal nucleo indipendentemente dalla direzione. Inoltre, per visualizzare la nube elettronica, si rappresenta una superficie al cui interno sia presente il 90% di probabilità, che nell'atomo di idrogeno assume la forma di una sfera.

La soluzione dell'equazione di Schrödinger dà luogo ad un insieme di funzioni d'onda chiamate orbitali. Un orbitale atomico è specificato da tre numeri quantici. Sono chiamate orbitali per distinguerli dalle orbite della meccanica classica dove il principio di indeterminazione di Heisenberg non è rilevante.

Il numero quantico principale, n , è un intero positivo: esso indica la dimensione relativa dell'orbitale, e conseguentemente, la sua distanza relativa dal nucleo. Tale numero ha un'analogia con il numero quantico introdotto da Bohr.

Il numero quantico del momento angolare, l , è un numero intero positivo compreso tra 0 e $n - 1$. Esso indica la forma dell'orbitale, cioè la parte angolare della funzione d'onda. Il numero quantico del momento magnetico, m_l , è un numero intero compreso tra $-l$ e $+l$. Esso indica l'orientazione dell'orbitale.

I valori di l sono rappresentati attraverso delle lettere.

l	0	1	2	3
Lettera	s	p	d	f

Le lettere usate derivano dai nomi attribuiti dallo studio delle caratteristiche delle linee spettrali. Le varie righe degli spettri sono state classificate in base a certe caratteristiche. Quindi, **s** per sharp, **p** per principal, **d** per diffuse, e **f** per fundamental.

3.6 Funzioni d'onda per l'elettrone nell'atomo di idrogeno: gli orbitali.

Si vedono come variano gli orbitali di tipo s . Per ogni orbitale ns ($1s$, $2s$, et cetera) si hanno n massimi la cui intensità aumenta allontanandosi dal nucleo, e sono presenti $n - 1$ nodi, che sono i punti in cui $\Psi^2 = 0$. Inoltre, all'aumentare di n , la densità elettronica diventa più diffusa: vi è una maggiore probabilità di trovare l'elettrone più lontano dal nucleo. Gli orbitali s hanno forma sferica.

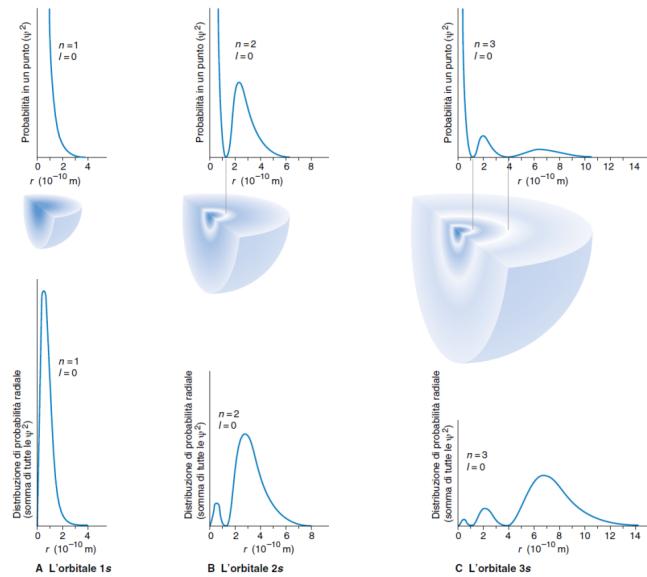


Figura 1: Orbitali s .

Gli orbitali di tipo p , $l = 1$, hanno una probabilità minima di presenza dell'elettrone vicino al nucleo, infatti c'è un nodo. In quanto $m_l = -1, 0, 1$ si formano due lobi con un nodo nel nucleo, tali lobi sono due per ogni asse cartesiano, distinti in p_x , p_y e p_z .

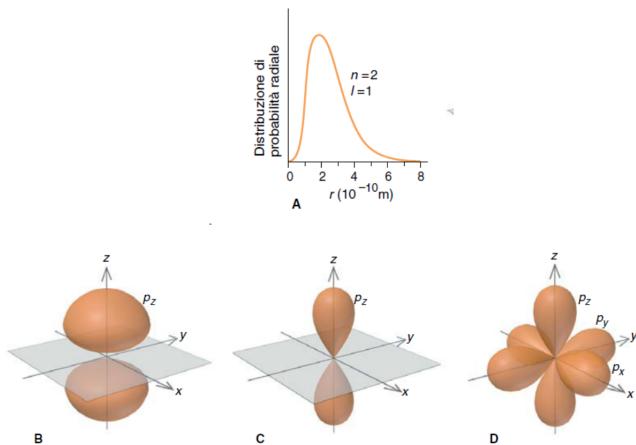


Figura 2: Orbitali p .

Gli orbitali di tipo d , $l = 2$, sono più lontani dal nucleo ed hanno una distribuzione

più diffusa. Ciascun orbitale ha quattro lobi. Tre orbitali (composti da quattro lobi ciascuno) sono orientati sulle diagonali degli assi cartesiani; un orbitale è orientato su due assi cartesiani. L'ultimo orbitale ha due lobi divisi da un toro.

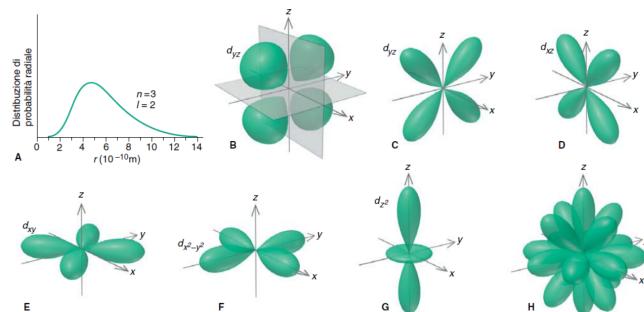


Figura 3: Orbitali d.

Gli orbitali di tipo *f*, $l = 3$, hanno forme ancora più complicate. Essi hanno otto lobi per orbitale.

3.7 Forma ed energia degli orbitali atomici.

L'energia dipende dal numero quantico principale, n . Per l'atomo di idrogeno, l'energia ha la stessa espressione dedotta dall'analisi degli spettri dell'atomo di idrogeno:

$$\Delta E = -hcR_H \frac{1}{n^2}$$

3.8 Energia degli orbitali negli atomi a più elettroni.

Bisogna considerare un altro numero quantico, m_s , che denota una proprietà intrinseca dell'elettrone: lo spin. L'elettrone è dotato di un momento magnetico. Infatti, facendo passare degli atomi di idrogeno attraverso un campo magnetico si vede una divisione degli atomi in base allo spin dell'elettrone. Lo spin è il moto dell'elettrone intorno al proprio asse, che può assumere valori $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Per gli atomi a più elettroni sono anch'essi descritti dai quattro numeri quantici visti per l'atomo di idrogeno. Inoltre, si introduce il principio di esclusione di Pauli: in un atomo non possono esistere due elettroni aventi lo stesso insieme di numeri quantici. Ogni orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni e questi devono avere spin antiparalleli.

Si vedono i fattori che influenzano l'energia degli orbitali atomici.

In un atomo con più di elettrone, l'energia è influenzata dalla carica nucleare, Z , in quanto attrae maggiormente un elettrone, d'altra parte però gli elettroni più interni schermano la carica nucleare a cui sono soggetti gli elettroni più esterni, tale è la carica nucleare effettiva, Z_{eff} . Inoltre, anche la forma dell'orbitale influenza l'energia dei sottolivelli.

A parità di elettroni, la maggiore carica nucleare implica che è necessaria un'energia maggiore per portar via l'elettrone a causa della maggiore attrazione coulombiana,

pertanto è più stabile.

Gli elettroni nello stesso livello energetico si schermano reciprocamente. Gli elettroni in orbitali interni schermano più efficacemente. Maggiore è la distanza dal nucleo di un elettrone, minore è Z_{eff} per quell'elettrone.

La forma dell'orbitale influenza la penetrazione vicino al nucleo. L'orbitale $2s$ ha due massimi, di cui uno è vicino al nucleo, mentre l'orbitale $2p$ ha un solo massimo che è più distante. Quindi, l'orbitale $2s$ penetra più vicino al nucleo. Tale penetrazione aumenta l'attrazione nucleare e diminuisce la schermatura. A parità di n , la stabilità degli orbitali aumenta quanto minore è il valore di l .

Ogni livello energetico è separato in sottolivelli di diversa energia. La separazione è causata dall'effetto della penetrazione e della schermatura. Per un dato valore di n , minore è il valore di l , più bassa è l'energia dei sottolivelli.

3.9 Configurazioni elettroniche.

Nel caso di atomi con più elettroni le energie dipendono sia dal numero quantico principale, n , sia dal numero quantico angolare, l . Fissato il valore di l , gli orbitali hanno maggiore energia in corrispondenza di un n maggiore. A parità di n , l'ordine di energia è sempre $s < p < d < f$. Ad energia sempre più alte, i livelli energetici diventano più ravvicinati. Per costruire mnemonicamente l'ordine degli orbitali si utilizza la regola dell'Aufbau.

La configurazione elettronica dello stato fondamentale si può rappresentare in due modi. Essa si descrive con una notazione $nl^{\#}$, dove $\#$ indica il numero di elettroni nello specifico sottolivello indicato da l . L'altro modo di indicare l'occupazione degli orbitali è di utilizzare un diagramma con cui si rappresentano gli orbitali con delle caselle, cerchi oppure righe orizzontali; e gli elettroni vengono rappresentati con delle frecce orientate verso l'alto o il basso a seconda del loro spin.

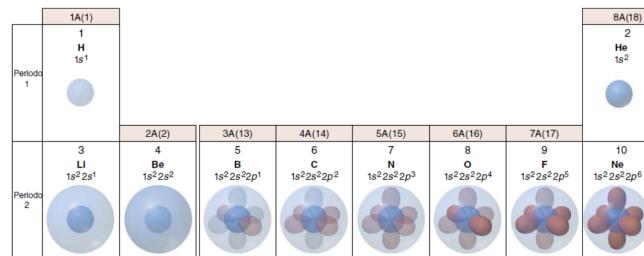
3.9.1 Diagrammi orbitalici.

Quando si costruiscono i diagrammi degli orbitali si applica il principio di Aufbau per cui si pongono gli elettroni nel più basso sottolivello energetico disponibile. Per l'atomo di idrogeno ($Z = 1$) si ha $1s^1$.

Per il principio di esclusione di Pauli, ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni con spin antiparallelo. Per l'elio ($Z = 2$) si ha $1s^2$.

Quando si considerano atomi con $Z > 2$ bisogna considerare come si vanno ad occupare sottolivelli con la stessa energia. Si applica la regola di Hund: quando sono disponibili orbitali della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli. Per l'azoto ($N = 7$) si ha $1s^2 2s^2 2p^3$. Questo perché le repulsioni coulombiane tra gli elettroni sono minimizzate.

Si possono così costruire le configurazioni elettroniche degli elementi.

3.9.2 Elementi $Z = 1 - 36$.

 Figura 4: Configurazione elettronica $Z=1-10$.

Per atomi con numero atomico sempre maggiore, la configurazione elettronica diventa alquanto lunga. Per questo si utilizza la configurazione elettronica condensata, nella quale la configurazione elettronica del gas nobile precedente è rappresentata con il simbolo del suo elemento tra parentesi quadre ed è seguita dalla configurazione elettronica del livello energetico che viene riempito. Difatti, l'alluminio ($Z = 13$) è $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ e diventa $[Ne]3s^2 3p^1$.

Numero atomico /elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli $3s$ e $3p$)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
11/Na		$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^1$	$[Ne] 3s^1$
12/Mg		$[1s^2 2s^2 2p^1] 3s^2$	$[Ne] 3s^2$
13/Al		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^1$	$[Ne] 3s^2 3p^1$
14/Si		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^2$	$[Ne] 3s^2 3p^2$
15/P		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^3$	$[Ne] 3s^2 3p^3$
16/S		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^4$	$[Ne] 3s^2 3p^4$
17/Cl		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^5$	$[Ne] 3s^2 3p^5$
18/Ar		$[1s^2 2s^2 2p^0] 3s^2 3p^6$	$[Ne] 3s^2 3p^6$

 Figura 5: Configurazione elettronica $Z=11-18$.

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli $4s$, $3d$ e $4p$)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
19	K		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^1$	$[Ar] 4s^1$
20	Ca		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2$	$[Ar] 4s^2$
21	Sc		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^1$	$[Ar] 4s^2 3d^1$
22	Ti		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^2$	$[Ar] 4s^2 3d^2$
23	V		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^3$	$[Ar] 4s^2 3d^3$
24	Cr		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^1 3d^5$	$[Ar] 4s^1 3d^5$
25	Mn		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^5$	$[Ar] 4s^2 3d^5$
26	Fe		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^6$	$[Ar] 4s^2 3d^6$
27	Co		$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^7$	$[Ar] 4s^2 3d^7$

 Figura 6: Configurazione elettronica $Z=19-27$.

Per l'atomo di Cromo si ha un'eccezione. La configurazione in cui ogni orbitale d ha un elettrone è più stabile della configurazione $4s^2 3d^4$, questo perché gli orbitali $4s$ e

$3d$ sono vicini in termini di energia, pertanto la stabilità aggiuntiva data dalla completa occupazione del sottolivello d compensa la perdita di energia da promuovere un elettrone dal livello $4s$ a $3d$.

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli $4s$, $3d$ e $4p$)			Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
		$4s$	$3d$	$4p$		
28	Ni				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^8$	[Ar] $4s^2 3d^8$
29	Cu				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^1 3d^{10}$	[Ar] $4s^1 3d^{10}$
30	Zn				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10}$	[Ar] $4s^2 3d^{10}$
31	Ga				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^1$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$
32	Ge				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$
33	As				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^3$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$
34	Se				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^4$
35	Br				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$
36	Kr				$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$

Figura 7: Configurazione elettronica $Z=28-36$.

Per il Rame si ha un'eccezione. Ancora una volta il guadagno energetico della completa occupazione del sottolivello d compensa la perdita di energia nel promuovere un elettrone dal livello $4s$ al $3d$. Infatti, le configurazioni elettroniche con d^5 e d^{10} hanno una stabilità aggiuntiva.

Queste due eccezioni si ritrovano quando si considerano le configurazioni elettroniche degli ioni.

3.10 Riempimento orbitali e tavola periodica.

Elementi dello stesso gruppo hanno simili proprietà chimiche: come reagiscono e come formano composti. Ad esempio, tutti gli elementi del gruppo 1 reagiscono violentemente con l'acqua. allo stesso modo, gli elementi del gruppo 17 reagiscono con metalli del primo gruppo.

Agli inizi della chimica, senza conoscere le proprietà elettroniche si era già costruita una tavola periodica mettendo gli elementi con proprietà simili negli stessi gruppi.

Gli elementi nello stesso gruppo del sistema periodico hanno la stessa configurazione elettronica esterna. Gli elementi nello stesso gruppo del sistema periodico hanno simile comportamento chimico. Configurazioni elettroniche simili sono correlate con comportamenti chimici simili.

La classificazione nella tavola periodica era dovuta a delle similarità delle proprietà chimiche: gli elementi del primo gruppo sono presenti in natura come metalli solidi, soffici ed altamente reattivi. Gli elementi dell'ultimo gruppo si presentano in natura come gas monoatomici chimicamente inerti. Da ciò si capisce che configurazioni elettroniche completamente occupate sono legate ad un'inerzia chimica. Oggigiorno tali elementi hanno rispettivamente configurazioni ns^1 e $ns^2 np^6$.

3.10.1 Classificazione degli elettroni.

- Elettroni interni (o di core): sono quelli nel gas nobile precedente e in ogni serie di transizione completata. Riempiono tutti i livelli energetici inferiori di un atomo.

- Elettroni esterni: essi sono quelli nel livello energetico più alto.
- Elettroni di valenza: essi intervengono nella formazione di composti. Negli elementi dei gruppi principali, gli elettroni di valenza sono gli elettroni più esterni. Negli elementi di transizione, durante la formazione del legame intervengono spesso anche alcuni elettroni d interni, $(n - 1)d$, che sono annoverati tra gli elementi di valenza.

3.11 Andamenti periodici.

Si studiano alcuni comportamenti che variano in maniera periodica in base al numero atomico, Z .

3.11.1 Carica efficace.

Gli elettroni di valenza non risentono completamente della carica del nucleo perché essi sono schermati dagli elettroni di core. Quindi gli elettroni di valenza risentono di una carica attenuata, $Z_{\text{eff}} = Z - S$, dove S è una costante di schermo, che rappresenta quando gli elettroni interni schermano il nucleo per gli elettroni di valenza.

Ogni volta che si passa dal gas nobile all'elemento successivo, la carica efficace diventa molto più piccola, questo perché si vanno ad occupare dei livelli energetici con n maggiore occupando strati più lontani dal nucleo che sono schermati maggiormente dai livelli più interni. Se la schermatura fosse perfetta, allora la carica efficace che l'elettrone di un elemento del primo gruppo risentirebbe sarebbe pari ad 1; tuttavia, data l'imperfezione, con l'aumentare del peso atomico, anche la carica efficace aumenta. Andando a considerare cosa succede lungo un periodo, la carica efficace aumenta in quanto gli elettroni con stesso n che vanno ad occupare lo stesso livello elettronico non si schermano efficacemente, quindi gli elettroni risentono di una maggiore carica nucleare.

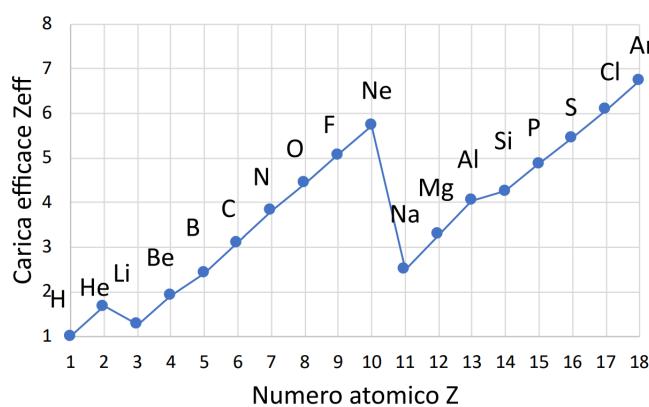


Figura 8: Carica efficace.

3.11.2 Raggio atomico.

Si è portati a studiare il raggio degli atomi. Per l'atomo quantistico, il raggio non è ben definito, perché la distribuzione degli elettroni è probabilistica, quindi si deve considerare i raggi atomici nei composti. Per una sostanza elementare che si trovi allo stato solido o gassoso si prende come raggio atomico la semi distanza tra due atomi.

Dai raggi delle sostanze note si possono dedurre quelli di tutti gli elementi.

Il raggio atomico aumenta all'aumentare del numero quantico principale n . Man mano che n aumenta, la probabilità che gli elettroni esterni siano ad una maggiore distanza dal nucleo aumenta.

Il raggio atomico diminuisce all'aumentare della carica nucleare effettiva, Z_{eff} . Quando la carica efficace aumenta, gli elettroni esterni sono attratti maggiormente dal nucleo.

Per gli elementi dei gruppi principali, il raggio atomico aumenta lungo un gruppo e diminuisce lungo un periodo.

3.11.3 Energia di ionizzazione.

L'energia di ionizzazione, E_i , è l'energia necessaria per la rimozione completa di una mole di elettroni da una mole di atomi o ioni allo stato gassoso.

Gli atomi con bassa E_i tendono a formare cationi (ioni positivi). Gli atomi con alta E_i tendono a formare anioni (ioni negativi), tranne i gas nobili.

L'energia di ionizzazione diminuisce lungo un gruppo e aumenta lungo un periodo. Questo per gli stessi motivi della variazione del raggio atomico. Scendendo lungo un gruppo l'energia di ionizzazione diminuisce perché si occupano n sempre più grandi, quindi gli elettroni sono sempre più lontani dal nucleo e pertanto risentono meno dell'attrazione del nucleo. Invece, andando lungo un periodo, si aggiungono elettroni allo stesso orbitale e la carica efficace aumenta, quindi si richiede più energia per rimuovere un elettrone.

L'andamento presenta delle inversioni, questo per le diverse stabilità delle configurazioni elettroniche.

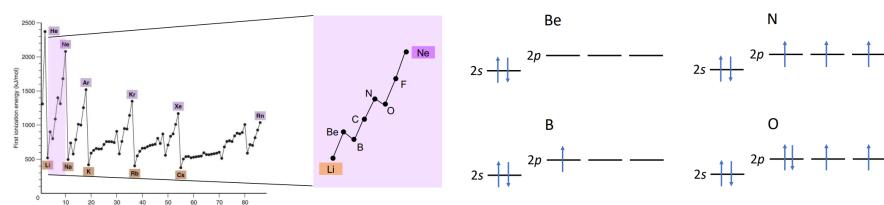


Figura 9: Inversione nell'energia di ionizzazione.

L'energia delle successive ionizzazioni crescono, perché si rimuovono elettroni sempre più vicini al nucleo. L'energia di ionizzazione degli elettroni interni è, in generale, più di dieci volte l'energia di prima ionizzazione.

3.11.4 Affinità elettronica.

L'energia di affinità elettronica è l'energia che viene guadagnata o persa quando un atomo guadagna un elettrone. I metalli non reattivi, gruppi 16 e 17, hanno energie di affinità elettroniche negative, cioè le reazioni portano un guadagno energetico: esse sono esotermiche. I metalli reattivi hanno affinità elettroniche lievemente negative; cedono elettroni facilmente. I gas nobili hanno energie di ionizzazione elevate e affinità elettronica leggermente positiva, quindi perdono energia a guadagnare elettroni; pertanto tendono a non cedere né acquistare elettroni.

L'affinità elettronica E_{ea} è la variazione di energia che accompagna l'aggiunta di una mole di elettroni ad una mole di atomi o di ioni gassosi.

Atomi con bassa E_{ea} tendono a formare cationi. Atomi con alta E_{ea} tendono a formare anioni. Le tendenze nell'affinità elettronica non sono così regolari come quelle nel raggio atomico o nell'energia di ionizzazione.



Figura 10: Sommario delle tendenze.

4 Configurazione degli ioni monoatomici.

Osservando la tavola periodica, gli elementi metallici (gruppi *s*, *d*, *f* e parte del *p*) hanno un maggiore raggio atomico, una minore carica efficace, una minore energia di prima ionizzazione ed una affinità elettronica meno negativa. Gli atomi non metallici (parte del gruppo *p*) sono l'opposto: hanno un minore raggio atomico, una maggiore carica efficace, una maggiore energia di prima ionizzazione ed una affinità elettronica più negativa.

Pertanto, i primi tendono a cedere elettroni, i secondi tendono ad accettare elettroni. I due tipi di atomi sono divisi da elementi che hanno proprietà intermedie: essi sono detti semimetalli o metalloidi.

I metalli sono solidi a temperatura ambiente, tranne il mercurio, hanno un aspetto lucente, sono buoni conduttori di calore ed elettricità, sono duttili (lavorabili in fogli), e malleabili (lavorabili in fili).

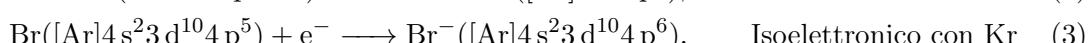
I non metalli sono cattivi conduttori di calore ed elettricità, non sono duttili né elettricità, lo stato fisico dipende dall'elemento.

I metalloidi hanno proprietà intermedie tra i metalli ed i non metalli, sono semiconduttori, conducono elettricità se sono modificati con impurezze.

Infine, i gas nobili sono inerti, hanno una bassa reattività chimica e si presentano in natura come gas monoatomici.

4.1 Serie isoelettriche.

Gli elementi all'estrema destra o sinistra di un periodo acquistano o cedono elettroni per raggiungere un livello esterno pieno. Lo ione che si forma ha la configurazione elettronica di un gas nobile con cui è detto isoelettronico.



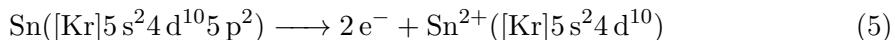
Gli elementi che precedono un gas nobile tendono ad acquistare elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile; viceversa gli elementi che seguono il gas nobile.

Si ottiene una configurazione pseudonobile quando un atomo metallico perde tutti gli elettroni del suo livello più esterno.

Quando si ionizza un atomo con guscio elettronico d si vede che gli elettroni che hanno un'energia di ionizzazione minore sono sempre quelli con n maggiore e poi quelli con l maggiore. Lo ione raggiunge la stabilità dei sottolivelli ns e np vuoti e di un sottolivello $(n - 1)d$ pieno.



Un metallo può perdere solo gli elettroni np per raggiungere la configurazione detta coppia inerte. Lo ione raggiunge la stabilità dei sottolivelli ns e $(n - 1)d$ pieni.



5 Raggio ionico.

Il raggio ionico, analogamente al raggio atomico, può essere determinato confrontando le distanze tra gli atomi nei solidi ionici. Si ha il raggio dell'anione r^- e il raggio del catione r^+ .

I cationi sono più piccoli dell'atomo neutro da cui derivano, mentre gli anioni sono più grandi. Infatti, quando si forma un catione, si rimuovono gli elettroni con n maggiore i quali sono gli elettroni che hanno una probabilità maggiore di trovarsi lontano dal nucleo, pertanto la dimensione diminuisce. Inoltre, il numero di protoni rimane invariata, ma la repulsione elettronica diminuisce quindi gli elettroni rimanenti sono attratti maggiormente dal nucleo. Viceversa, per gli stessi motivi gli anioni sono più grandi.

Il raggio ionico aumenta lungo un gruppo con l'aumentare di n . La dimensione di un catione diminuisce all'aumentare della carica. Una serie isoelettronica è una serie di ioni che hanno la stessa configurazione elettronica. All'interno della serie il raggio ionico diminuisce all'aumentare della carica nucleare.

Il raggio ionico è importante nelle batterie al litio: quando una batteria si scarica, gli elettroni passano dall'anodo di grafite attraverso un liquido elettrolita arrivando al catodo composto da un ossido di cobalto. Solamente il litio può essere inserito tra i fogli di grafite e tra gli strati dell'ossido di cobalto. Per altri elementi non si può.

Nelle membrane cellulare sono presenti dei canali che possono distinguere tra il raggio dello ione sodio e dello ione potassio consentendo il passaggio selettivo di uno ione rispetto all'altro.

6 Legame chimico.

I gas nobili sono gli unici elementi che si presentano in natura come atomi isolati allo stato gassoso. Tutti gli altri elementi si presentano legati ad altri atomi. Questi atomi sono legati da un legame chimico. Esso si forma quando l'energia della disposizione dei nuclei e degli elettroni degli atomi legati è minore (quindi più stabile) rispetto all'energia degli atomi separati.

Esistono tre tipi di legame:

- Ionico, basato sul trasferimento di elettroni. Si osserva solitamente tra un metallo ed un non metallo, dal primo al secondo.

- Covalente, basato sulla condivisione di elettroni. Si osserva tra due non metalli.
- Metallico, basato sulla condivisione di elettroni tra molti atomi. Si osserva tra atomi metallici.

6.1 Simboli di Lewis.

Soltanto gli elettroni più esterni, con n maggiore o nel guscio $(n - 1)d$, sono quelli che partecipano alle reazioni chimiche e quindi alla formazione di legami. Lewis ha proposto un metodo per visualizzare gli elettroni di valenza in un atomo. I simboli di Lewis si usano soprattutto per gli elementi dei gruppi principali, cioè l'uno e il due, dal tredici al diciassette, in cui quelli che si riempiono sono gli orbitali di tipo s e p , quindi al massimo si possono avere otto elettroni. Ad esempio, per l'azoto si ha $\cdot\ddot{\text{N}}:$.

Per un metallo, il numero totale di puntini nel simbolo di Lewis è il numero di elettroni che l'atomo perde per formare un catione. Per un non metallo il numero di puntini spaiati è uguale a:

- il numero di elettroni che l'atomo acquista per formare un anione
- oppure il numero di elettroni che condivide per formare legami covalenti

Inoltre, vale la regola dell'ottetto: siccome la configurazione del gas nobile è particolarmente stabile ed è del tipo ns^2np^6 , allora quando gli atomi si legano, essi cedono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere una configurazione elettronica di gas nobile cioè ad avere un livello esterno pieno con otto elettroni.

6.2 Ionico.

Si forma un legame ionico quando un metallo trasferisce elettroni ad un non metallo formando ioni che si uniscono in un composto solido. I composti ionici si presentano in un solido in modo da massimizzare l'interazione tra gli ioni: si alternano cationi e anioni. Il numero totale di elettroni persi dal metallo è uguale al numero di elettroni acquistati dal non metallo, perché il composto è neutro.



Energia. Si consideri il fluoruro di litio, LiF. Il litio si presenta in natura come un solido, mentre il fluoro come una molecole diatomica gassosa. I due elementi hanno una certa energia di partenza. Il solido che si forma ha un'energia minore dei due costituenti, altrimenti non si formerebbe il legame. L'energia che si libera quando si crea il legame si chiama energia di formazione. Per ottener il valore di tale energia di formazione si studia un ciclo termodinamico con il quale si osserva passo passo la formazione del composto dai due reagenti. Per formare tale solido ionico è separare gli atomi di litio tra loro: si passa da solido a gassoso, bisogna immettere l'energia di sublimazione. Successivamente, si separa il fluoro atomico. Poi bisogna ottenere gli ioni, si fornisce l'energia di prima ionizzazione al litio, mentre si ottiene energia dal fluoro, perché acquista un elettrone. Ciò che permette la formazione del fluoruro di litio è l'energia reticolare, cioè l'energia che si ottiene accostando alternatamente gli ioni, così che le forze coulombiane permettono un grande guadagno energetico.

La prova che in tale composto siano presenti degli ioni e non degli atomi neutri la si può trovare utilizzando i raggi X. Essi permettono di determinare la posizione degli elettroni in

un solido. Pertanto, in un solido ionico si vede un accumulo di elettroni verso il fluoro. Inoltre, allo stato liquido essi conducono elettricità, quindi ci devono essere delle particelle cariche. Nel solido gli atomi non possono muoversi facilmente.

Energia reticolare. L'energia reticolare è l'energia necessaria per separare una mole di un solido ionico in ioni gassosi. Essa è una misura della forza di un legame ionico. Essa non è facile da misurare e quindi viene dedotta dal ciclo termodinamico suaccennato. Per la legge di Coulomb si ha:

$$\text{ENERGIA ELETTROSTATICA} \propto \frac{\text{CARICA CATIONE} \cdot \text{CARICA ANIONE}}{\text{DISTANZA IONICA}} \quad (6)$$

L'energia reticolare è influenzata dal raggio ionico e dalla carica dello ione. L'energia reticolare diminuisce all'aumentare del raggio ionico. Perciò essa diminuisce lungo un gruppo del sistema periodico. Inoltre, aumenta all'aumentare della carica dello ione.

Proprietà. I composti ionici sono duri, rigidi, fragili perché facendo scorrere un piano sull'altro ci si trova nella situazione in cui le cariche positive sono vicine e quindi si ha una rottura; con alte temperature di fusione. Allo stato liquido conducono elettricità, ma non allo stato solido.

6.3 Covalente.

Il caso più semplice è quello della molecola di idrogeno. Un legame si forma quando si ha un guadagno energetico a portare due atomi vicini. Si pone a zero l'energia d'interazione che i due atomi di idrogeno hanno quando si trovano a distanza infinita l'uno dall'altro. Avvicinandoli, si inizia a formare un legame covalente: gli elettroni si accumulano nel mezzo dei due nuclei. Si ha un guadagno energetico per due motivi: gli elettroni in mezzo risentono della carica di due nuclei, quindi l'attrazione coulombiana è maggiore; inoltre, un accumulo di carica negativa tra i due nuclei scherma la repulsione di un nucleo dall'altro. Tuttavia, avvicinando troppo i nuclei, gli elettroni hanno difficoltà a ritrovarsi in mezzo ai due nuclei e quindi questi presentano una repulsione maggiore: l'energia sale. Pertanto, si ha una distanza ideale dove il guadagno energetico è massimo: l'energia di legame è -432 kJ mol^{-1} con una distanza di legame di 74 pm. La distanza di legame è una distanza media: gli atomi vibrano attorno la distanza di equilibrio.

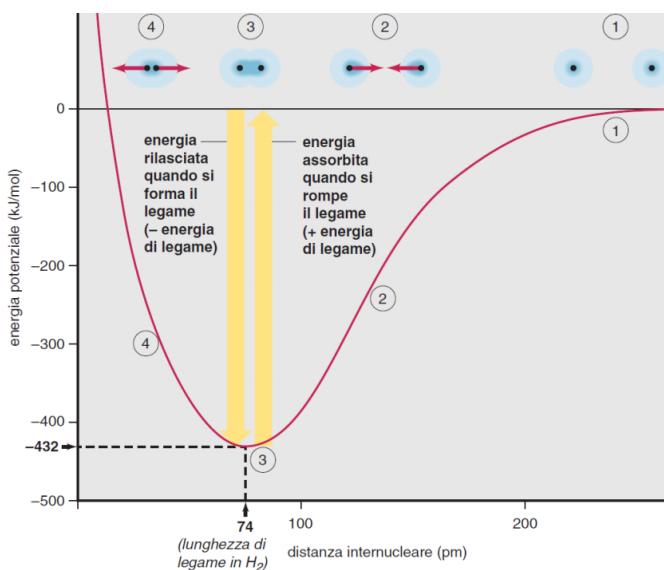


Figura 11: Energia di legame dell'idrogeno.

Gli elettroni sono quindi condivisi e si ha il legame covalente: H:H oppure H–H. Gli atomi condividono elettroni per raggiungere un livello elettronico esterno completo. Gli elettroni condivisi si chiamano coppia condivisa o coppia di legame. La coppia condivisa si rappresenta con due puntini o una linea. Una coppia di elettroni che si trova nel livello più esterno, ma non partecipa al legame si chiama coppia solitaria: $\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}$:

Proprietà. L'ordine di legame è il numero di coppie condivise da atomi legati. Un legame semplice è costituito da una coppia di elettroni condivisi ed ha ordine di legame 1. L'energia di legame, E_l è l'energia necessaria per vincere l'attrazione tra i nuclei e gli elettroni condivisi. Più forte è il legame, maggiore è l'energia di legame. La lunghezza di legame è la distanza tra i nuclei degli atomi legati.

Per una data coppia di atomi, più elevato è l'ordine di legame, più corto è il legame e maggiore è la sua energia. Un legame più corto è più forte. La lunghezza di legame aumenta lungo un gruppo e diminuisce lungo un periodo. L'energia di legame segue l'andamento opposto.

Il raggio covalente è la semi distanza internucleare. Scendendo lungo un gruppo, la distanza internucleare aumenta.

Nei composti molecolari, si possono distinguere i legami intramolecolari e intermolecolari. I primi sono legami covalenti forti, mentre i secondi sono molto più deboli delle forze interne. Molte sostanze che presentano legami covalenti sono sostanze molecolari. Tuttavia, esistono anche solidi covalenti al cui interno i legami sono covalenti sempre tra elementi di non metalli. Come l'ossido di silicio, SiO₂, la grafite e il diamante.

Elettronegatività. Nel caso in cui gli atomi sono dello stesso elemento, essi hanno la stessa tendenza ad attirare gli elettroni, quindi il legame è detto covalente apolare. Un legame covalente in cui la coppia di elettroni di legame è ugualmente condivisa, ma è più vicina a un atomo che all'altro, si ha un legame covalente polare.

L'elettronegatività, χ , è la capacità relativa di un atomo di attirare gli elettroni

condivisi. La condivisione sbilanciata causa la presenza di una carica parziale sugli atomi.

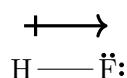
A seconda della differenza di elettronegatività si parla di legame covalente con un diverso valore di polarità. Per atomi di stessa natura, si ha un legame covalente apolare. Quando la distribuzione elettronica non è perfettamente simmetrica si parla di legame covalente polare. All'estremo si ha un trasferimento netto di elettroni, dando vita ad un legame prevalentemente ionico.

Esistono diverse definizioni dell'elettronegatività, la più comune è quella di Pauli che ha studiato i legami in vari composti. Ha assegnato un valore arbitrario al fluoro, l'elemento più elettronegativo, di $\chi = 4$; quindi tutti gli altri elementi sono misurati in base a tale scala.

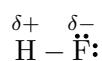
In generale, l'elettronegatività diminuisce lungo un gruppo, mentre il raggio atomico aumenta. Essa aumenta lungo un periodo, mentre il raggio diminuisce. I non metalli sono più elettronegativi dei metalli.

L'elettronegatività è legata anche all'affinità elettronica e all'energia di ionizzazione.

La condivisione ineguale degli elettroni può essere rappresentata con una freccia polare orientata verso l'elemento più elettronegativo.



Un legame polare può anche essere rappresentato con i simboli δ^+ e δ^- che indicano una carica parziale.



6.4 Metallico.

Il modello del legame metallico del mare di elettroni propone:

- Tutti gli atomi metallici presenti nel campione forniscono i loro elettroni di valenza per formare un “mare di elettroni” che è delocalizzato in tutta la sostanza.
- Gli ioni metallici sono immersi in questo mare di elettroni in una disposizione ordinata.
- Gli elettroni di valenza sono condivisi tra tutti gli atomi della sostanza.
- Il campione di metallo è tenuto unito dalla mutua attrazione dei “cationi” sul “mare” di elettroni di valenza.

7 Struttura di Lewis.

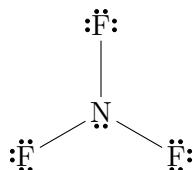
Nella formula molecolare si pone l'atomo meno elettronegativo al centro. Vi si collocano gli altri atomi attorno. Si sommano gli elettroni di valenza, si disegnano i legami singoli considerando di sottrarre due elettroni per ciascun legame. Gli elettroni di valenza che rimangono si assegnano in modo di completare la regole dell'ottetto su ogni atomo. Così si è arrivati alla struttura di Lewis.

Esempio. NF_3 . L'azoto ha elettronegatività minore del fluoro, pertanto si colloca l'azoto al centro. Si ha

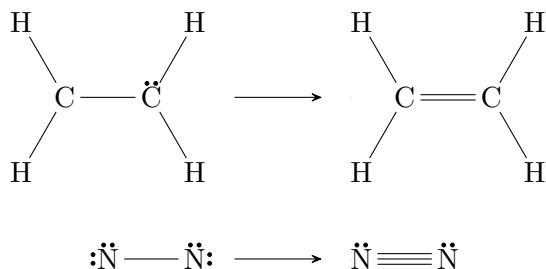
$$1 \times \text{N} = 1 \cdot 5 = 5\text{e}^-$$

$$3 \times \text{F} = 3 \cdot 7 = 21\text{e}^-$$

Da un totale di 26 elettroni, si sottraggono due elettroni per tre legami. I rimanenti 20 elettroni si distribuiscono per soddisfare la regola dell'ottetto.



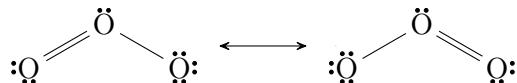
Esistono casi in cui, seguendo tali passaggi, l'atomo centrale non ha raggiunto l'ottetto. Un esempio sono l'etene C_2H_4 e l'azoto:



L'ordine di legame rappresenta il numero di coppie elettroniche condivise. Per l'etene l'ordine è 2, legame doppio, per l'azoto è 3, legame triplo.

7.1 Risonanza.

Si consideri l'ozono, O_3 , che è una forma allotropica dell'ossigeno. La sua struttura ha due forme:



Entrambe le strutture sono corrette e descrivono la stessa molecola. Nessuna delle due strutture di Lewis rappresenta accuratamente l'ozono. Le misure delle lunghezze di legame e delle energie di legame indicano che i due legami nell'ozono sono identici, con proprietà che si situano tra quelle di un legame semplice e quelle di un legame doppio. La struttura dell'ozono è rappresentata più correttamente con due strutture di Lewis, dette strutture di risonanza o forme di risonanza. Le strutture di risonanza hanno la stessa posizione relativa degli atomi, ma differenti posizioni delle coppie di elettroni di legame e di elettroni solitari.

Una specie come l'ozono, che può essere rappresentata da più di una formula di Lewis valida, è detta un ibrido di risonanza. Le forme di risonanza non rappresentano dei veri legami. La specie chimica non si trasforma continuamente tra le sue forme di risonanza. La vera struttura di un ibrido di risonanza è una media delle sue forme di risonanza.

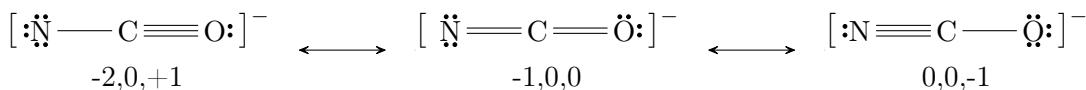
Nelle strutture di Lewis, gli elettroni sono localizzati su un singolo atomo o in un legame tra due atomi. In un ibrido di risonanza, gli elettroni sono delocalizzati: la densità elettronica è “distribuita” su più atomi adiacenti. L’ibrido di risonanza è disegnato con una linea curva tratteggiata per rappresentare le coppie delocalizzate. Gli ibridi hanno spesso un ordine di legame frazionario.

La carica formale è la carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di legame fossero tutti ugualmente condivisi. Essa è il numero di elettroni di valenza, meno gli elettroni di coppie di non legame, meno la metà degli elettroni di valenza.

Per il primo atomo, nella forma di risonanza I, la carica formale è $6 e^-$ di valenza meno $4 e^-$ non condivisi meno metà $4 e^-$ condivisi: quindi la carica formale è zero. Per il secondo atomo la carica formale è $+1$, mentre per il terzo è -1 . Per la configurazione II si esegue lo stesso procedimento: primo atomo, carica -1 ; secondo atomo, carica $+1$; terzo atomo, carica zero. Per entrambe le forme di risonanza la somma delle cariche formali è zero, poiché l’ozono è una molecola neutra.

La forma di risonanza dominante è quella in cui le cariche formali sono le più piccole in valore assoluto. Inoltre, non sono desiderabili cariche dello stesso segno su atomi adiacenti. Una carica formale più negativa dovrebbe risiedere su di un atomo più elettronegativo.

Esempio. La molecola NCO^- ha tre possibili forme di risonanza:



È preferibile la forma di risonanza con le cariche minori. La forma di risonanza I non contribuisce significativamente. Una carica formale negativa dovrebbe trovarsi su di un atomo più elettronegativo. La forma di risonanza III è preferibile rispetto alla II. La struttura complessiva dello ione NCO^- è una media delle tre forme, ma la forma di risonanza III contribuisce maggiormente alla media.

Nella determinazione della carica formale, gli elettroni di legame sono condivisi ugualmente dagli atomi. La carica formale di un atomo può essere diversa nelle diverse forme di risonanza. Nella determinazione del numero di ossidazione, gli elettroni di legame si considerano trasferiti all’atomo più elettronegativo. Il numero di ossidazione è lo stesso per tutte le formule di risonanza. Assegnare le carica agli atomi quando essi sono legati ad altri atomi è arbitrario: lo si può fare in vari modi.

7.2 Eccezioni alla regole dell’ottetto.

Alcune molecole hanno degli atomi elettronodeficienti come il Boro ed il Berillio. Essi non tendono a completare l’ottetto. Questo perché quando essi sono legati ad atomi più elettronegativi, quest’ultimi tengono più elettroni rispetto al boro o il berillio e ciò non permette loro di completare l’ottetto. Le specie con numero dispari di elettroni sono dette radicali liberi perché piuttosto reattivi. Alcuni atomi hanno gusci di valenza espansi, riguarda di solito gli atomi dal periodo tre e successivi, perché diventano disponibili gli orbitali d , come nel PCl_5 e H_2SO_4 .

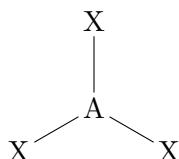
8 Teoria VSEPR.

Tale teoria utilizza le repulsioni coulombiane tra le coppie di elettroni per spiegare la geometria delle molecole. Infatti, alcune proprietà, come la polarità di una molecola, dipendono dalla geometria molecolare.

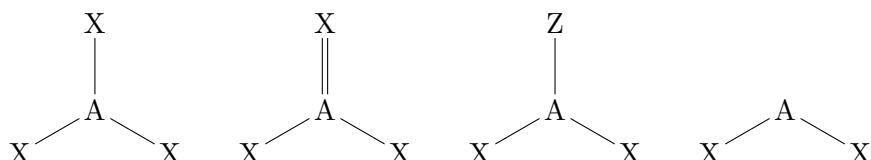
Ciascun gruppo di elettroni di valenza attorno a un atomo centrale è situato il più lontano possibile dagli altri gruppi per minimizzare le repulsioni. Un “gruppo” di elettroni è qualsiasi numero di elettroni che occupano una regione localizzata attorno all’atomo. Un gruppo di elettroni può essere costituito da un legame singolo, doppio, triplo, una coppia solitaria, o da un elettrone solitario.

Le nuvole elettroniche si distribuiscono in modo da minimizzare le repulsioni. La disposizione dei gruppi di elettroni è definita dai gruppi di elettroni di valenza sia di legame che di non legame. La geometria molecolare è la disposizione tridimensionale dei nuclei uniti dai gruppi di legame. È definita solo dalla posizione relativa dei nuclei. La geometria molecolare può essere classificata con la notazione: AX_mE_n , dove A è l’atomo centrale, X è l’atomo circostante, E è il gruppo di e⁻ di valenza di non legame, m e n sono numeri interi.

L’angolo di legame è l’angolo formato dai nuclei di due atomi circostanti con il nucleo dell’atomo centrale.



Gli angoli di legame ideali sono determinati da pure considerazioni geometriche. In molti casi, gli angoli di legame reali differiscono dal valore ideale.



La prima configurazione vede una corrispondenza tra gli angoli di legame reali e ideali. Negli altri casi non è più così. Nella seconda situazione l’angolo tra gli atomi X è meno di 120° a causa della repulsione causata dall’atomo Z che si trova più vicino all’atomo centrale rispetto agli altri due. Nel terzo caso, gli angoli dipendono dall’elettronegatività dei vari atomi. Nell’ultimo caso, la coppia di elettroni non legata è in genere più espansa in quanto non è legata ad alcun atomo, pertanto è esercitata una repulsione maggiore e i due atomi X tendono ad avvicinarsi.

- Per AX_2 , la geometria è molecolare è lineare.
- Per AX_3 , la geometria è planare trigonale. Per AX_2E , la geometria è piegata (angolare).
- Per AX_4 , la geometria è tetraedrica con angoli di 109.5°. Per AX_3E , la geometria è piramidale trigonale. Per AX_2E_2 , la geometria è piegata (angolare).

- Per AX_5 , la geometria è bipiramidale trigonale. Per AX_4E , la geometria è ad altalena. Per AX_3E_2 , la geometria è a T. Per AX_2E_3 , la geometria è lineare.
- Per AX_6 , la geometria è ottaedrica. Per AX_5E , la geometria è piramidale quadrata. Per AX_4E_2 , la geometria è planare quadrata.

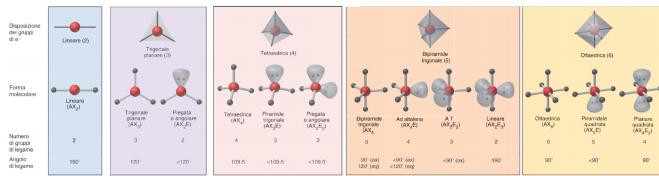


Figura 12: Geometria molecolare.

Per convertire una formula molecolare in una struttura molecolare bisogna passare dalla formula alla struttura di Lewis; contare i gruppi di elettroni attorno all'atomo centrale; si deduce la disposizione dei gruppi di elettroni; si considerano quali sono le coppie solitarie e i legami doppi; si contano separatamente i gruppi di elettroni di legame e non legame; infine si arriva alla forma molecolare.

Nel caso in cui non sia presente un atomo centrale, ad esempio etano CH_3CH_3 ed etanolo CH_3CH_2OH , si considerano separatamente ciascun carbonio come atomo centrale e lo stesso per l'ossigeno.

9 Geometria e polarità.

Dalla teoria VSEPR si può dedurre la polarità. Essa è rilevante per l'interazione infrarossa, per la solubilità: se sostanze che hanno momento di dipolo si sciolgono facilmente in acqua.

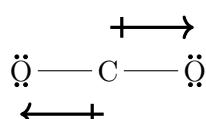
La polarità molecolare complessiva dipende dalla polarità dei legami e dalla geometria della molecola. La polarità di una molecola è misurata dal suo momento di dipolo, μ , la cui unità di misura è il debye, D.

Una molecola è polare se:

- contiene una o più legame polari e
- la risultante dei dipoli dei singoli legami non sia nulla, in quanto il momento di dipolo è una grandezza vettoriale.

La polarità di legame è legata alla differenza di elettronegatività, in quanto la densità elettronica non è distribuita equamente.

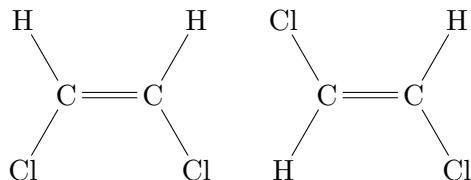
Ad esempio, nell'anidride carbonica la carica elettronica è concentrata sugli atomi di ossigeno che hanno carica parziale δ^- ; tuttavia, l'angolo di legame è piatto, pertanto la risultante dei momenti di dipolo è nulla: la molecola non ha un momento di dipolo netto.



L'acqua è composta da atomi con diversa elettronegatività, pertanto si ha una carica sull'ossigeno di $2\delta^-$ e su ogni idrogeno di δ^+ . Tuttavia, la molecola di acqua è del tipo

AX_2E_2 , quindi possiede geometria angolata. Si ha quindi un momento di dipolo che passa per l'ossigeno con verso uscente.

La polarità della molecola ha effetto sul comportamento fisico. Si consideri $C_2H_2Cl_2$, nelle sue due forme (isomeri) cis e trans.



Sull'isomero cis si ha dipolo netto non nullo. Tale differenza causa una diversa temperatura di ebollizione: l'isomero cis ha una temperatura maggiore.

Una proprietà microscopica di differenza di elettronegatività influenza la polarità di legame, le forze intermolecolari e la polarità molecolare che causa un'influenza macroscopica su proprietà fisiche, solubilità e reattività.

10 Legame di valenza e ibridazione degli orbitali.

Sia le formule di Lewis che VSEPR non spiegano come e perché dei legami. Di ciò si occupa della teoria del legame di valenza, VB, che è semplificata rispetto alla meccanica quantistica.

Alcuni principi base:

- Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e una coppia di elettroni occupa la regione di sovrapposizione.
- La zona di sovrapposizione degli orbitali può essere occupata da un massimo di due elettroni che devono avere spin antiparalleli: il principio di esclusione di Pauli.

Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte è il legame. L'entità della sovrapposizione dipende dalla forma e dall'orientazione degli orbitali.

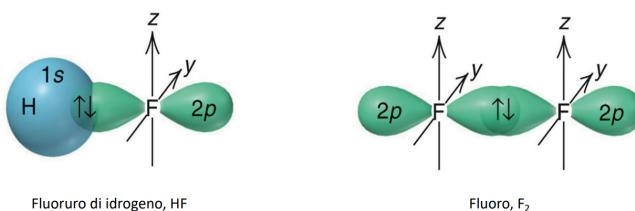


Figura 13: Sovrapposizione.

Tuttavia, risulta difficile comprendere come si possano formare quattro legami nel carbonio nella molecola di CH_4 . Infatti, gli orbitali atomici di valenza nella molecola sono diversi da quelli negli atomi isolati. Gli orbitali “si mescolano”: il processo di mescolamento è detto ibridazione e i nuovi orbitali atomici sono detti orbitali ibridi. Gli orientamenti spaziali di questi nuovi orbitali danno origine a legami più stabili e sono compatibili con le forme molecolari osservate.

Il numero di orbitali ibridi formati è uguale al numero di orbitali atomici mescolati. Il tipo di orbitali ibridi formati varia con i tipi di orbitali atomici mescolati. Sia la forma sia l'orientamento degli orbitali ibridi massimizzano la sovrapposizione con l'orbitale dell'altro atomo nel legame. Gli orbitali ibridi hanno senso soltanto quando si spiegano atomi legati ad altri atomi.

Si consideri la molecola BeCl_2 , essa è lineare perché il berillio è un atomo che non completa l'ottetto: $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$. Si promuove un elettrone ad un livello energetico superiore, da $2s$ a $2p$, ma questo indicherebbe che i due legami sono diversi; tuttavia, sperimentalmente si vede che sono identici. Si ha un processo di mescolamento: gli orbitali s e p si mescolano formando un orbitale sp . L'ibridazione dell'atomo la si ricava a posteriori dalla formula di Lewis.

Nel caso del BF_3 , una molecole planare trigonale, una configurazione $2s^22p$ può spiegare un solo legame del boro, non tre. Pertanto bisogna considerare di promuovere un elettrone all'orbitale $2p$ e poi mescolare i tre orbitali in sp^2 .

Per il metano CH_4 , l'atomo di carbonio ha configurazione $2s^22p^2$ che può spiegare solo due legami. Quindi si promuove un elettrone e poi si mescolano gli orbitali, ottenendo così quattro orbitali sp^3 .

Lo stesso ragionamento si applica per coppie non condivise: si consideri l'ammoniaca, NH_3 con configurazione dell'azoto di $2s^22p^3$. Ci si immagina che l'idrogeno si leghi agli orbitali p , dando vita ad una configurazione trigonale planare. Tuttavia, ciò non è vero: la molecole ha geometria molecolare trigonale piramidale. Si ha un mescolamento degli orbitali ottenendo sp^3 . Uno è coppia solitaria, gli altri tre formano i legami covalenti.

Allo stesso modo il ragionamento per l'acqua: ibridazione sp^3 , con due coppie solitarie e due orbitali liberi per formare i legami con l'idrogeno.

L'ibridazione dell'ossigeno nell'acqua si deduce dalla formula di Lewis. Si scrive la struttura molecolare, AX_2E_2 , e la si confronta con la geometria delle nuvole elettroniche che è tetraedrica. Da ciò si capisce devono esserci quattro orbitali sp^3 .

Nel PCl_5 , si hanno cinque orbitali ibridi sp^3d . Questo può avvenire solo per elementi del terzo periodo o superiore.

Nel SF_6 , si hanno sei orbitali ibridi sp^3d^2 .

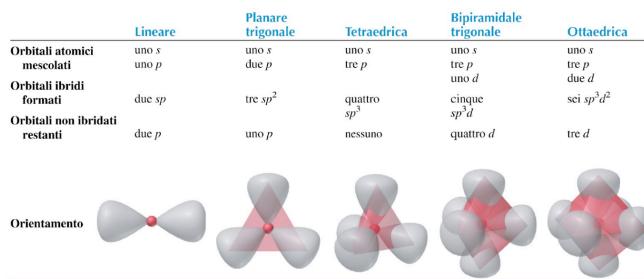


Figura 14: Orbitali ibridi.

Dalla formula molecolare si passa alla struttura di Lewis, poi alla forma molecolare e alla disposizione dei gruppi di elettroni, così ad arrivare agli orbitali ibridi.

Limiti. L'ibridazione funziona per elementi del secondo periodo o minori. L'ibridazione non è sempre consistente con le forme molecolari osservate. L'angolo di

legame in H_2S è vicino a quello tra gli orbitali p non ibridati. La forma molecolare è influenzata dalla lunghezza di legame, raggio atomico e repulsioni interelettroniche. Con atomi centrali grandi e le loro maggiori lunghezze di legame, le repulsioni interelettroniche diminuiscono e la semplice sovrapposizione di orbitali atomici non ibridati spiega le forme osservate.

Il legame σ , detto di testa, è formato dalla sovrapposizione $s-sp^3$. Il legame σ ha simmetria cilindrica attorno all'asse di legame e la massima densità elettronica è lungo l'asse stesso.

Il legame π è formato dalla sovrapposizione di due orbitali $2p$ non ibridi. La densità elettronica è marcata sopra e sotto l'asse congiungente i due atomi, dove è presente il legame σ .

Il legame semplice presenta solo il legame σ . Il legame doppio presenta un legame σ e un π . Mentre un legame triplo presenta un legame σ e due π .

La forza di un doppio legame non è il doppio di quella di un legame semplice perché un legame π è più debole di un legame σ .

11 Teoria orbitali molecolari.

Le teorie di Lewis e VSEPR, non spiegano come e perché certi legami si formano. La teoria del legame di valenza spiega come dagli orbitali atomici si può intuire perché certi legami si formano; tuttavia, essa non spiega la parte energetica. Per avere la teoria completa del legame chimico bisogna utilizzare la teoria degli orbitali molecolari. Essi sono il risultato della soluzione all'equazione di Schrödinger.

La combinazione degli orbitali per formare un legame è descritta come combinazione di funzioni d'onda. Le funzioni d'onda atomiche (AO) si combinano per formare funzioni d'onda molecolari (MO). L'addizione di orbitali atomici forma un MO legante, caratterizzato da una regione di elevata densità elettronica tra i nuclei (nella teoria del legame di valenza sono i legami σ). La sottrazione di orbitali atomici forma un MO antilegante, che ha un nodo tra i nuclei, una regione di densità elettronica nulla.

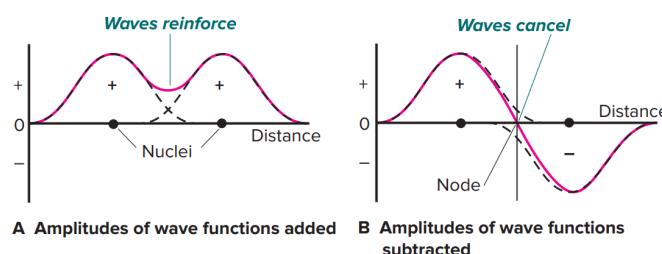


Figura 15: Funzioni d'onda.

Si studia la formazione di un legame nella molecole di idrogeno. Quando due atomi isolati si avvicinano, si può avere una somma delle funzioni d'onda così da dare un orbitale molecolare legante σ_{1s} ; altrimenti, si ha la sottrazione dando origine ad un orbitale molecolare antilegante σ_{1s}^* . Una volta determinati gli orbitali molecolari si può creare un diagramma degli orbitali molecolari: essi sono disposti in ordine energetico. Per riempire tali livelli si tiene conto delle stesse regole degli orbitali atomici: principio di esclusione di Pauli, riempire il livello energetico più basso, et cetera.

Un diagramma MO mostra le energie relative degli orbitali molecolari e il numero di elettroni in ciascuno di essi, analogamente ai diagrammi degli orbitali atomici. Il diagramma MO mostra anche da quali orbitali atomici si sono formati gli orbitali molecolari. L'ordine di legame si calcola come:

$$\frac{1}{2}[\text{NUMERO DI } e^- \text{ IN MO LEGANTI} - \text{NUMERO DI } e^- \text{ IN MO ANTILEGANTI}]$$

Gli orbitali leganti hanno alta densità elettronica in mezzo ai nuclei quindi tengono insieme la molecola, viceversa per gli orbitali antileganti.

Nell'orbitali legante, gli elettroni risentono dell'interazione di due atomi invece che uno, pertanto la loro energia è minore. Quindi il legame si forma.

Per l'orbitale antilegante, l'energia è maggiore rispetto agli atomi separati.

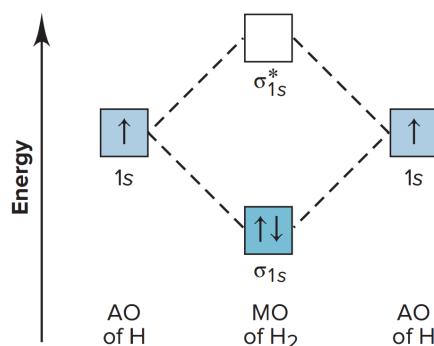


Figura 16: Diagramma MO per H_2 .

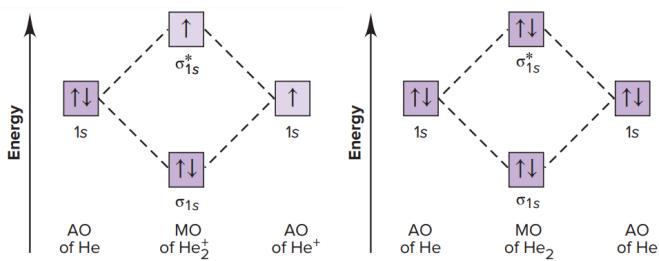
Gli elettroni riempiono gli orbitali molecolari così come riempiono gli orbitali atomici:

- Gli orbitali vengono occupati in ordine di energia crescente (principio di Aufbau).
- Un orbitali ha una capacità massima di due elettroni con spin antiparalleli (principio di esclusione di Pauli).
- Gli orbitali di uguale energia vengono riempiti a metà da elettroni con spin paralleli, prima che qualcuno di essi venga riempito completamente (regola di Hund).

La configurazione elettronica di una molecola mostra il tipo di MO e il numero di e^- in ciascuno di essi. Per H_2 la configurazione è $(\sigma_{1s})^2$: il tipo di legame è σ_{1s} , mentre 2 indica il numero di elettroni.

Si considera il caso di legare He con He^+ . Si hanno tre elettroni di partenza. Distribuendoli si ha un ordine di legame di $\frac{1}{2}$ con configurazione elettronica $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$. Tuttavia, qualora la molecola si formasse, il legame non è forte, perché l'ordine di legame è piccolo.

Per l'ipotetica molecola di He_2 si ha un ordine di legame di zero, con configurazione $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$.

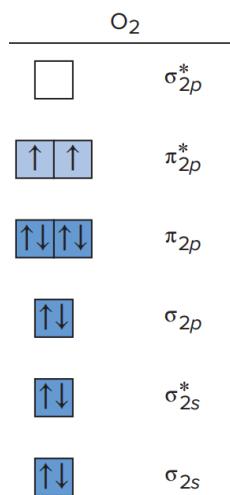
Figura 17: Diagramma MO per He_2^+ e He_2 .

Tutti gli orbitali si possono sommare e sottrarre.

Con la teoria degli orbitali molecolari si può spiegare il paramagnetismo della molecola di ossigeno O_2 . La sua formula di Lewis è:

$$\ddot{\text{O}} = \ddot{\text{O}}$$

Ma con Lewis non si può spiegare la presenza di elettroni spaiali (il paramagnetismo).

Figura 18: Diagramma MO per O_2 .

Per atomi diversi si procede allo stesso modo. Si formano gli orbitali leganti e antileganti a partire dagli orbitali atomici. Bisogna considerare quali orbitali possono sovrapporsi e che le energie di partenza sono diverse.

La teoria degli orbitali molecolari spiega la delocalizzazione elettronica. Negli ibridi di risonanza, la teoria degli orbitali molecolari spiega che gli elettroni non sono in orbitali che si trovano su di un legame o sull'altro, ma essi sono in orbitali delocalizzati su tutta la molecola.

12 Stati di aggregazione.

Uno stato di aggregazione (o fase) è una parte omogenea di un sistema, di data composizione chimica e in un determinato stato fisico. Le proprietà di ogni fase sono determinate dal bilanciamento tra l'energia potenziale e l'energia cinetica delle

particelle. L'energia potenziale si manifesta come forze attrattive tra le particelle. L'energia cinetica è associata al movimento e tende a disperdere le particelle.

Le forze attrattive si dividono in forze intramolecolari ed intermolecolari. Le prime sono anche dette di legame e si esercitano all'interno di una molecola. Il comportamento chimico è lo stesso in qualsiasi fase. Le seconde si esercitano tra le molecole. Il comportamento fisico di ogni fase è diverso perché l'entità di queste forze varia da stato a stato.

Un gas assume la forma ed il volume del recipiente, ha un'alta compressibilità e fluidità. Un liquido assume la forma del recipiente, ed il volume è limitato da una superficie, ha compressibilità molto bassa e una moderata fluidità. Un solido conserva la propria forma ed il proprio volume, ha compressibilità e fluidità quasi nulle.

Per un gas le forze attrattive sono deboli rispetto all'energia cinetica. Le particelle sono molto lontane. Un gas non ha né forma né volume propri.

Per un liquido le forze attrattive sono maggiore perché le particelle hanno minore energia cinetica. Un liquido può scorrere e cambiare forma, ma ha un volume proprio.

Per un solido le forze attrattive sono dominanti. Le particelle occupano posizioni fisse. Un solido ha forma e volume fissi.

12.1 Transizioni.

Salendo in energia, la differenza di entalpia è positiva $\Delta H^0 > 0$: la transizione è endotermica. Viceversa, $\Delta H^0 < 0$: la transizione è esotermiche. Lo zero indica le condizioni standard.

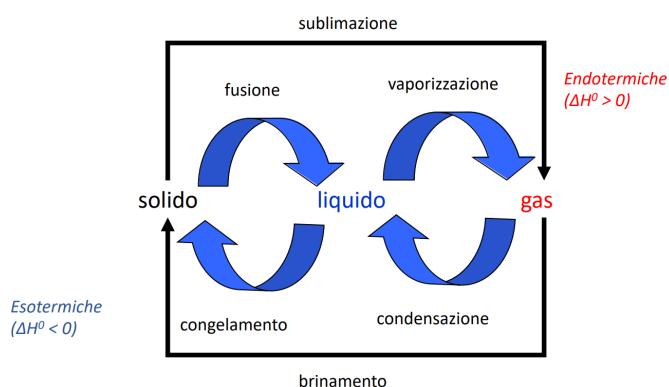


Figura 19: Cambi di fase.

All'interno di una fase, un flusso di calore è accompagnato da una variazione in temperatura, perché l'energia cinetica media delle particelle cambia. Durante una transizione di fase, il flusso di calore avviene a temperatura costante, mentre cambia la distanza media tra le particelle.

Si supponga di avere del liquido in un contenitore chiuso (senza aria). Le molecole nel liquido vaporizzano riempiendo il vuoto. Successivamente si arriva ad una situazione in cui il numero delle molecole che entrano nel liquido nell'unità di tempo è uguale al numero di quelle che ne escono. Il sistema raggiunge uno stato di equilibrio

dinamico in cui le molecole entrano ed escono dal liquido alla stessa velocità. Pertanto, la pressione (o tensione) di vapore è la pressione esercitata dal vapore sul liquido. La pressione aumenta finché non si raggiunge l'equilibrio dove la pressione rimane costante. La condizione di equilibrio dipende dalle caratteristiche termodinamiche: a temperature maggiore, la velocità molecolare è maggiore, e la distribuzione è più estesa. Quando la temperatura aumenta, la frazione di molecole con sufficiente energia per passare in fase vapore aumenta, e la pressione di vapore aumenta. Infatti, più deboli sono le forze intermolecolari, più facilmente le particelle passano in fase vapore e maggiore è la pressione di vapore.

Per ogni sostanza si può rappresentare il diagramma delle fasi.

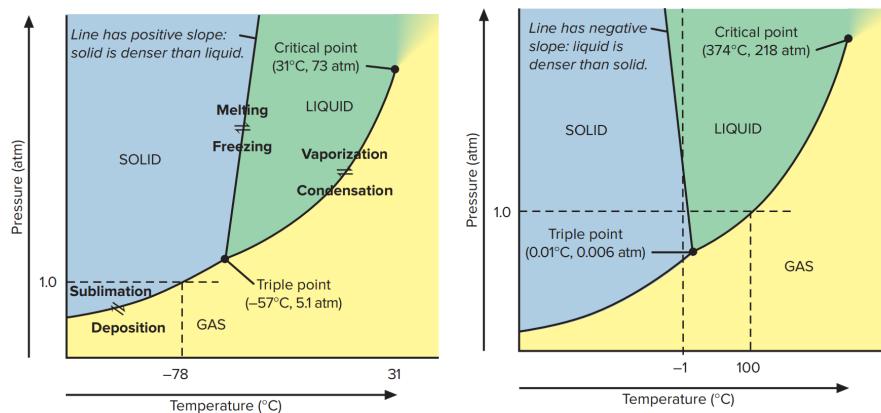


Figura 20: Diagramma di fase per l'anidride carbonica e l'acqua.

Le righe che dividono le fasi, indicano le condizioni di equilibrio tra le fasi. Esiste un punto detto punto triplo dove le tre fasi coesistono. Inoltre, esiste un punto critico oltre la cui temperatura, non si ha più distinzione tra gas e liquido a prescindere dalla pressione: si ha un fluido supercritico. La divisione tra solido e liquido della CO_2 pende verso il liquido perché quando si passa da liquido a solido, la densità aumenta. L'acqua fa eccezione: la curva di separazione tende verso il solido.

12.2 Forze intermolecolari.

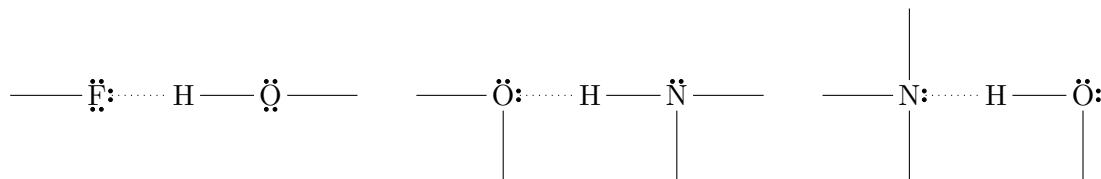
Le forze intermolecolari sono dovute all'attrazione tra molecole con cariche parziali o tra ioni e molecole. Esse sono più deboli delle forze di legame perché si esercitano tra cariche minore e a distanze maggiori.

Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di non legame (intermolecolari)				
Forze ione dipolo		Carica dello ione-carica del doppolo	40-600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O-H}$
Forze di legame idrogeno	$-\delta^- \text{A}-\text{H} \cdots \delta^- \text{B}-$	Legame polare con carica H-doppolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\text{:O-H} \cdots \text{:O-H}$
Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	$\text{I-Cl} \cdots \text{I-Cl}$
Forze ione-doppolo indotto		Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile	3-15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Forze dipolo-dipolo indotto		Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile	2-10	$\text{H-Cl} \cdots \text{Cl-Cl}$
Forze di dispersione (forze di London)		Nuvole elettroniche polarizzabili	0,05-40	$\text{F-F} \cdots \text{F-F}$

Figura 21: Tipi di forze intermolecolari.

12.2.1 Legame a idrogeno.

Il legame a idrogeno si origina tra molecole che hanno un atomo di idrogeno legato ad un atomo piccolo, altamente elettronegativo, con coppie di elettroni spaienti: N, O e F. Un legame a idrogeno intermolecolare è il risultato dell'attrazione tra l'atomo di idrogeno di una molecola e la coppia solitaria dell'atomo di N, O oppure F di un'altra molecola.



Il legame a idrogeno è responsabile di un'anomalia. Si considerino i composti del tipo XH_n con n tra 1 e 4. Scorrendo X sul periodo l'energia di ebollizione aumenta. Tuttavia, tale tendenza non è rispettata per O, N ed F.

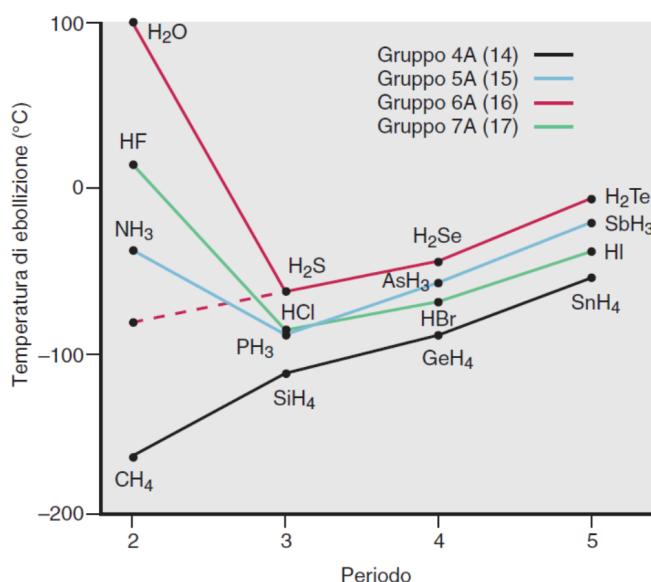


Figura 22: Temperature di ebollizione.

I legami ad idrogeno spiegano anche perché il ghiaccio sia meno denso dell'acqua: il legame ad idrogeno ha bisogno di una specifica orientazione con la molecola vicina. Nel ghiaccio, l'acqua forma delle cavità perché ogni idrogeno possa interagire con le coppie di non legame nelle molecole vicine.

12.2.2 Polarizzabilità.

Un campo elettrico vicino induce una distorsione nella nube elettronica di un atomo, ione o molecola. Per una molecola apolare, il campo induce un momento di dipolo temporaneo. Per una molecola polare, il campo aumenta il momento di dipolo già esistente. La polarizzabilità di una particella è la facilità con cui viene distorta la sua nube elettronica.

Le particelle più piccole sono meno polarizzabili di quelle grandi perché i loro elettroni sono trattenuti più fortemente. La polarizzabilità aumenta lungo un gruppo perché aumenta il raggio atomico e le nuvole elettroniche più grandi si distorcono più facilmente. Essa diminuisce lungo un periodo a causa dell'aumentare della carica efficace. I cationi sono più piccoli degli atomi da cui si formano e meno polarizzabili; gli anioni sono più polarizzabili.

Quando due atomi sono abbastanza vicini, si possono creare dei momenti di dipolo istantanei. Le distribuzioni elettroniche viste finora sono una media temporale. Le molecole si dispongono in modo da massimizzare le interazioni attrattive e minimizzare quelle repulsive. Tali forze tra momenti di dipolo istantanei ed indotti sono dette forze di dispersione.

Le forze di dispersione (o di London) si originano quando un dipolo istantaneo in una particella induce un dipolo in un'altra e i due dipoli si attraggono. Le forze di dispersione esistono tra tutte le particelle, aumentando le energie attrattive tra le molecole. Esse sono più intense per particelle più polarizzabili. In generale, esse sono maggiori per molecole più grandi.

Una misura diretta delle forze di dispersione è la temperatura di ebollizione.

Per determinare le forze intermolecolari in un campione bisogna considerare la natura delle particelle interagenti (atomi, molecole, ioni).

In presenza di solo ioni si ha legame ionico.

In presenza di ioni e molecole polari si hanno forze ione-dipolo.

Per sole molecole polari si hanno forze dipolo-dipolo. Se l'idrogeno è legato a N, O oppure F si può avere legame ad idrogeno.

Per sole molecole apolari si hanno solo forze di dispersione.

In presenza di molecole polari e molecole apolari si hanno forze di dipolo-dipolo indotto.

12.3 Stato solido.

Esistono due categorie di solidi:

- I solidi cristallini hanno forme ben definite a causa della disposizione ordinata delle particelle che li costituiscono.

- I solidi amorfi hanno forme non ben definite a causa della mancanza di ordine a livello molecolare. Essi, dal punto di vista della struttura molecolare, è come un liquido, sebbene gli atomi o le molecole non sono liberi di muoversi.

Un cristallo è costituito da particelle disposte in modo ordinato in un reticolo cristallino. Gli atomi hanno una disposizione ben definita. In base a come tali posizioni sono ripetute nello spazio, si parla di vari reticolati tridimensionali in cui si può individuare una cella elementare: è la più piccola unità che si ripete nello spazio.

Per i reticolati cubici si possono distinguere:

- Reticolo cubico semplice. Gli atomi sono disposti ai vertici di un cubo.
- Reticolo cubico a corpo centrato. Un atomo ad ogni vertice ed un atomo al centro.
- Reticolo cubico a facce centrate. Si ha un atomo per ogni vertice ed un atomo al centro di ogni faccia. Questo tipo di disposizione è molto compatta.

In un solido ionico, si hanno gli ioni di carica diversa che si alternano.

I solidi atomici sono costituiti da singoli atomi tenuti insieme solo da forze di dispersione (formati da gas nobili).

I solidi molecolari sono costituiti da molecole individuali tenute insieme da varie combinazioni di forze intermolecolari.

I solidi ionici sono costituiti da strutture ordinate di cationi e anioni.

I solidi metalli hanno una struttura cristallina regolare.

I solidi reticolari sono costituiti da atomi legati in modo covalente in un struttura tridimensionale.

13 Soluzioni.

Una soluzione è una miscela omogenea ed esiste come un'unica fase. Le particelle in una soluzione sono atomi, ioni o molecole isolate. Una soluzione può essere una miscela omogenea di gas; un gas, un liquido od un solido in un liquido; una miscela omogenea di solidi (lega).

Un soluto si scioglie in un solvente per formare una soluzione. Normalmente il solvente è il componente più abbondante. In alcuni casi, alcune sostanze si possono miscelare in proporzioni variabili ed in tale caso è arbitraria la distinzione tra soluto e solvente. Inoltre, la solubilità, S , di un soluto è la massima quantità che si scioglie in una quantità fissa di solvente ad una data temperatura.

Le soluzioni si formano a causa dei vari tipi di forze intermolecolari. La forza dominante è quella ione-dipolo. Più debole è il legame ad idrogeno. Poi la forza dipolo-dipolo, ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo indotto, dispersione.

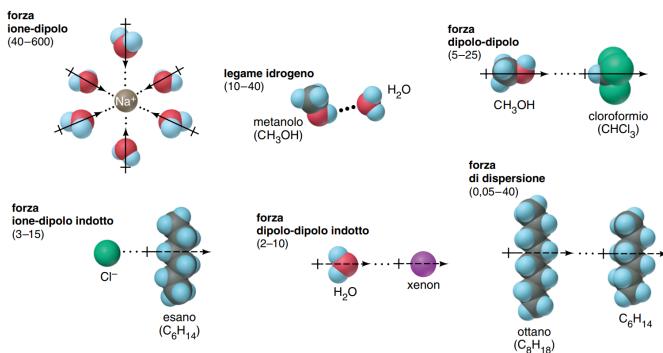


Figura 23: Forze intermolecolari in soluzione.

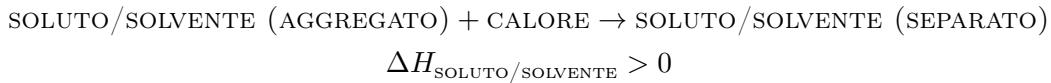
Quando una soluzione si forma, le attrazioni soluto-soluto e solvente-solvente vengono sostituite dalle attrazioni soluto-solvente. Questo avviene solo se le forze esistenti all'interno del soluto e del solvente sono simili a quelle che le sostituiscono. Come regola generale, la regola è “simile scioglie il simile”. Le sostanze caratterizzate da simili forze intermolecolari sono solubili l'una nell'altra.

Si studia la situazione di uno ione in acqua. Le molecole di acqua, che in generale sono orientate in maniera casuale, quando sono vicino allo ione esse si orientano in maniera ordinata: l'ossigeno, la parte negativa, interagisce con la carica positiva. Si formano delle strutture ordinate. Per ioni piccoli, sei molecole di acqua interagiscono fortemente con lo ione in una struttura ottaedrica. Ciò costituisce la prima sfera di idratazione. Pure le molecole più lontane si orientano in modo da formare legami ad idrogeno con le molecole più vicine così da costituire un altro guscio di idratazione.

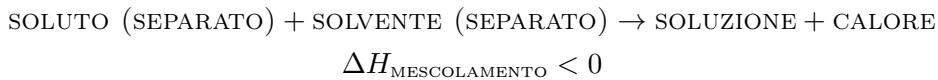
Quando si scioglie un sale in acqua, gli atomi del solido esposti all'acqua sono soggetti ad una forte interazione fino a quando lo ione si stacca dal corpo principale del sale e viene circondato dalle sei molecole di acqua. Quando si scioglie un composto ionico in acqua, la soluzione risultante conduce elettricità. Le sostanze che discolte conducono corrente sono dette elettroliti.

13.1 Energia.

Il processo di soluzioni si può separare in varie tappe. La particelle del soluto e del solvente si separano: tale processo è endotermico.



Le particelle di soluto e solvente si mescolano a formare una soluzione: tale processo è esotermico.



L'energia si conserva (legge di Hess), quindi l'energia del processo complessivo è la somma delle tre energie.

$$\Delta H_{\text{soluzione}} = \Delta H_{\text{soltoto}} + \Delta H_{\text{solvente}} + \Delta H_{\text{mescolamento}}$$

Il processo complessivo di soluzione può essere sia endotermico che esotermico. Nel processo esotermico si ha $\Delta H_{\text{soluzione}} < 0$ perché la somma dei termini endotermici ($\Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solvente}}$) è minore del termine esotermico ($\Delta H_{\text{mescolamento}}$). Viceversa nel processo endotermico.

La solvatazione è il processo in cui le particelle di solvente circondano una particella di soluto: $\Delta H_{\text{solvatazione}} = \Delta H_{\text{solvente}} + \Delta H_{\text{mescolamento}}$. In acqua il processo è detto idratazione: $\Delta H_{\text{soluzione}} = \Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{idratazione}}$. L'energia di uno ione è sempre esotermica perché le forze ione-dipolo sono molto intense.

Il calore di idratazione di uno ione dipende dalla densità di carica: il rapporto tra carica e volume. Maggiore è la carica dello ione e minore il suo raggio, tanto più lo ione può avvicinarsi all'estremità polare di segno opposto della molecola d'acqua e tanto maggiore è la forza attrattiva. Quindi, la densità di carica e $\Delta H_{\text{idratazione}}$ diminuiscono (in valore assoluto) lungo un gruppo. Mentre aumentano lungo un periodo.

Andando ad analizzare l'entalpia del sale, si nota che $\Delta H_{\text{soluzione}}$ è positiva, quindi ci si aspetterebbe che il sale non si scioglia spontaneamente. Tuttavia, bisogna tenere conto di un altro fattore: l'entropia.

L'entropia, S , di un sistema è la variabile termodinamica collegata al numero di modi in cui un sistema può distribuire la sua energia. Essa è collegata alla libertà di movimento delle particelle che costituiscono il sistema e al numero di modi in cui esse possono essere disposte. I gas sono i sistemi con la maggiore entropia. Una soluzione ha, di solito, entropia maggiore del soluto o del solvente puri. Un aumento in entropia favorisce sia i processi fisici sia quelli chimici. I sistemi tendono ad evolvere verso situazioni ad entropia maggiore, quindi l'aumento di entropia favorisce la formazione di soluzioni, nonostante la differenza di entalpia.

13.2 Solubilità.

Una soluzione satura contiene la quantità massima di soluto disciolto ad una data temperatura in presenza di soluto indisciolto. Questo è in equilibrio dinamico con il soluto disciolto. Una soluzione insatura contiene una quantità di soluto inferiore a quella di equilibrio. Se si aggiunge altro soluto, esso si scioglierà.

Si possono ottenere soluzioni a concentrazioni maggiori del livello di saturazione. Una soluzione soprassatura contiene una concentrazione di soluto maggiore di quella di equilibrio. Essa è instabile e qualsiasi perturbazione causa l'immediata cristallizzazione dell'eccesso di soluto. Questo avviene per le sostanze ioniche perché la cristallizzazione richiede che gli ioni si avvicino e si dispongano in posizioni ordinate, e ciò può non avvenire: la soluzione soprassatura è in condizione di non equilibrio. Provocando una perturbazione, come inserendo un piccolo germe di sale, gli ioni hanno già un reticolo a cui attaccarsi e quindi cristallizza.

La solubilità è influenzata dalla temperatura: la maggior parte dei solidi è più solubile a temperatura maggiore; i gas diventano meno solubili con temperatura maggiore. Un altro fattore è la pressione: la solubilità dei gas aumenta all'aumentare della pressione. L'andamento di dipendenza dalla temperatura dipende dal composto

ionico particolare.

Si studia l'effetto della pressione sulla solubilità di un gas. Si supponga che una soluzione satura di un gas sia in equilibrio. Aumentando la pressione, il volume del gas diminuisce. Di conseguenza, la frequenza degli urti contro la superficie aumenta, e una maggiore quantità di gas è in soluzione quando si ristabilisce l'equilibrio.

La solubilità di una gas, S_{gas} è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas, P_{gas} , sulla soluzione:

$$S_{\text{gas}} = k_H P_{\text{gas}}$$

Dove k_H è la costante di Henry e tale relazione è detta legge di Henry. La costante non è universale, ma dipende dal soluto, dal solvente e dalla temperatura. Questo fatto è alla base del pericolo degli emboli quando si compiono immersioni subacquee: sott'acqua, ad alta pressione, più gas si discioglie nel sangue; quando si torna in superficie, il gas forma delle bolle nel sangue causando gli emboli.

13.3 Concentrazione.

Si usano varie espressioni:

- molarità, M : moli di soluto su volume di soluzione;
- molalità, m : moli di soluto su massa di solvente;
- parti in massa: massa di soluto su massa di soluzione;
- parti in volume: volume di soluto su volume di soluzione;
- frazione molare, X : moli di soluto su moli di soluzione;

Per convertire un'unità basata sulla quantità (moli) in una basata sulla massa, si deve conoscere la massa molare.

Per convertire un'unità basata sulla massa in una basata sul volume, si deve conoscere la densità.

La molalità implica la quantità di solvente, mentre le altre unità di concentrazione implicano la quantità di soluzione. Inoltre, essa non dipende dalla temperatura perché dipende dalla massa. Infatti, studiando le proprietà colligative (cioè le proprietà fisiche delle soluzioni) si nota che i punto di congelamento e di ebollizione variano con la concentrazione di soluto: pertanto, si utilizza la molalità per esprimere tale concentrazione.

14 Nomenclatura chimica.

14.1 Composti ionici binari.

Per tutti i composti ionici, la formula pone per primo il catione e per secondo l'anione, viceversa nel nome. In un composto ionico binario, sia il catione che l'anione sono monoatomici. Il nome del catione è uguale al nome del metallo. I nomi di molti metalli terminano in *-o* oppure *-io*. Il nome dell'anione prende la radice del nome del non metallo e aggiunge il suffisso *-uro*. Per l'idrogeno si usa la dicitura “ossido”. Un esempio

sono il bromuro di calcio e l'ossido di calcio.

Cationi carica	Formula	Nome	Anioni Carica	Formula	Nome
+1	H ⁺ Li ⁺ Na ⁺ K ⁺ Cs ⁺ Ag ⁺	idrogeno litio sodio potassio cesio argento	-1	H ⁻ F ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	idruro fluoruro cloruro bromuro ioduro
+2	Mg ²⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺ Zn ²⁺ Cd ²⁺	magnesio calcio stronzio bario zinco cadmio	-2	O ²⁻ S ²⁻	ossido solfuro
+3	Al ³⁺	alluminio	-3	N ³⁻	nitruro

Figura 24: Ioni monoatomici.

Spesso i metalli di transizione possono assumere diverse cariche. Quindi bisogna specificare lo ione.

Elemento	Formula ionica	Nome sistematico	Nome comune
Cromo	Cr ²⁺ Cr ³⁺	cromo (II) cromo (III)	cromoso cromico
Cobalto	Co ²⁺ Co ³⁺	cobalto (II) cobalto (III)	
Rame	Cu ⁺ Cu ²⁺	rame (I) rame (II)	rameoso rameico
Ferro	Fe ²⁺ Fe ³⁺	ferro (II) ferro (III)	feroso ferrico
Piombo	Pb ²⁺ Pb ⁴⁺	piombo (II) piombo (IV)	
Mercurio	Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺	mercurio (I) mercurio (II)	mercurioso mercurico
Stagno	Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	stagno (II) stagno (IV)	stannoso stannico

Figura 25: Ioni monoatomici dei metalli di transizione.

Tuttavia, gli ioni sono anche poliatomici.

Formula	Nome	Formula	Nome
Cationi			
NH_4^+	ammonio		
H_3O^+	idronio		
Anioni			
CH_3COO^-	acetato	CO_3^{2-}	carbonato
CN^-	cianuro	HCO_3^-	bicarbonato
OH^-	idrossido	CrO_4^{2-}	cromato
ClO^-	ipoclorito	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	dicromato
ClO_2^-	clorito	O_2^{2-}	perossido
ClO_3^-	clorato	PO_4^{3-}	fosfato
NO_2^-	nitrito	HPO_4^{2-}	idrogenofosfato
NO_3^-	nitrato	SO_3^{2-}	solfito
MnO_4^-	permanganato	SO_4^{2-}	solfato

Figura 26: Ioni poliatomici.

14.2 Ossoanioni.

Un anione poliatomico formato da un non metallo e dall'ossigeno è detto ossoanione. Se ne esiste uno solo, l'anione prende il nome dell'atomo che non è l'ossigeno con il suffisso **-ato**. Per più anioni ci si riferisce alla seguente tabella:

Prefisso	Radice	Suffisso	Esempio	N. oss.
per	radice	ato	ClO_4^- perclorato	+7
	radice	ato	ClO_3^- clorato	+5
	radice	ito	ClO_2^- clorito	+3
ipo	radice	ito	ClO^- ipoclorito	+1

numero di atomi di O ↑

numero di ossidazione ↓

atomo centrale crescente ↓

Figura 27: Nomenclatura in base al numero di ossidazione per gli ossoanioni.

All'aumentare degli atomi di ossigeno si ha un aumento del numero di ossidazione.

Esempio.

- CaCO_3 : carbonato di calcio.
 - NH_4Cl : cloruro di ammonio.
 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$: clorato di calcio.
 - Perclorato di potassio: KClO_4 .
 - Ossido di ferro (III): Fe_2O_3 .

14.3 Acidi.

Si formano soluzioni di acidi binari quando alcuni composti gassosi si sciolgono in acqua. Il nome è composto dall'acido, radice del nome del non metallo e dal suffisso *-idrico*. I nomi degli ossiacidi sono simili a quelli degli ossoanioni, eccettuati da cambiamenti nei suffissi:

- Il suffisso *-ato* nell'anione diventa *-ico* nell'acido.

- Il suffisso *-ito* nell'anione diventa *-oso* nell'acido.

I prefissi *ipo-* e *per-* si conservano.

14.4 Composti covalenti binari.

Un composto covalente binario è formato, di solito, per combinazione di due non metalli. Nella formula di un composto covalente binario, l'elemento con il numero del gruppo più basso nella tavola periodica è posto per primo. Fa eccezione un composto in cui si ha ossigeno ed un alogeno: l'alogeno è posto per primo. Se i due elementi appartengono allo stesso gruppo, quello con il numero del periodo più alto è posto per primo.

Il nome si ottiene dalla formula ponendo per primo il nome dell'elemento che viene scritto per secondo, generalmente con il suffisso *-uro*. Si usano prefissi numerici per indicare il numero di atomi di ciascun elemento nel composto. La prima parola del nome ha, di solito, un prefisso numerico, la seconda ha un prefisso soltanto quando è presente più di un atomo dell'elemento. Il prefisso *mono-* si può anche omettere.

Esempio. L'azoto e l'ossigeno formano molti composti binari.

- NO: (mono)ssido di azoto.
- N₂O: ossido di diazoto.
- Biossalido di azoto: NO₂.
- Pentaossalido di diazoto: N₂O₅.

La chimica organica ha una nomenclatura a sé. Gli idrocarburi sono composti che contengono solo atomi di carbonio ed idrogeno. Gli alcani sono il tipo più semplice di idrocarburi. Gli alcani sono denominati con un prefisso più il suffisso: metano, etano, propano, butano, pentano, esato, eptano, ottano, nonano, decano, ecc.

15 Termodinamica chimica.

La termodinamica è lo studio dell'energia e delle sue trasformazioni. la termochimica è la branca della termodinamica che studia il calore scambiato nelle trasformazioni chimiche e fisiche. Il calore è una particolare forma di energia che viene trasferita da un corpo ad alta temperatura ad uno a temperatura più bassa.

Bisogna definire il sistema e l'ambiente che, insieme, definiscono l'universo. Il sistema è la parte dell'universo che si vuole studiare, in questo caso è la reazione chimica. Un sistema aperto può scambiare sia materia che energia. Un sistema chiuso può scambiare solo energia. Un sistema isolato non interagisce con l'ambiente circostante. Il calore è positivo se il sistema acquista calore, negativo viceversa.

15.1 Entalpia.

Le reazioni chimiche sono a pressione costante:

$$Q_{\text{pressione costante}} = \Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \quad (7)$$

L'entalpia H è una funzione di stato pari a $H = E + pV$ dove E è l'energia interna, p è la pressione e V il volume.

La prima legge della termodinamica afferma che l'energia totale dell'universo è costante. L'energia viene trasferita sotto forma di calore o lavoro.

Inoltre,

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = \Delta E + \Delta(pV) = Q - W + p\Delta V + V\Delta p \\ &= Q - p\Delta V + p\Delta V + V\Delta p = Q + V\Delta p\end{aligned}$$

A pressione costante $\Delta H = Q_p$.

Per $\Delta H < 0$ si ha un processo esotermico perché il calore esce dal sistema, viceversa per $\Delta H > 0$ si ha un processo endotermico perché si assorbe calore.

Esempio. La reazione di combustione del metano è esotermica, $\Delta H_r = -802$ kJ.



Mentre la reazione opposta è endotermica, $\Delta H_r = 802$ kJ. L'entalpia di reazione è uguale ed opposta all'entalpia della reazione inversa.

La legge di Hess afferma che il valore di ΔH di una reazione non dipende dal cammino di reazione, né dal numero di stati, né dalla natura del percorso seguito dalla reazione. L'energia standard di formazione sono le energie di formazione delle specie a partire dalla sostanza elementare nella situazione più stabile in condizioni standard. Conoscendo le energie di formazione si può calcolare l'energia di reazione tramite la legge di Hess. Questo perché si può immaginare il cammino come decomposizione dei reagenti nei loro elementi i quali vengono riassemblati per dare i prodotti.

Infatti vale:

$$\Delta H_r^0 = \sum m\Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum n\Delta H_f^0(\text{reagenti})$$

Dove m ed n sono i rispettivi coefficienti stechiometrici.

Esempio. Si determina ΔH_r^0 a partire da ΔH_f^0 (“r” per reazione, “f” per formazione).



Pertanto si ha

$$\Delta H_r^0 = 4\Delta H_f^0[\text{NO}] + 6\Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}] - 4\Delta H_f^0[\text{NH}_3] + 5\Delta H_f^0[\text{O}_2] = -906 \text{ kJ}$$

La spontaneità di una reazione non è legata alla variazione di entalpia, ma alla variazione dell'energia libera: una reazione spontanea deve portare ad una variazione positiva di entropia dell'universo.

Una reazione avviene spontaneamente ad una data temperatura se la variazione di energia libera è negativa: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, G è detta energia libera di Gibbs. In un reazione chimica:

- Se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ allora la reazione è spontanea per ogni temperatura.
- Se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$ allora la reazione non è spontanea per alcuna temperatura.

- Se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ allora la reazione è spontanea per una temperatura $T > T_c$.
- Se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ allora la reazione è spontanea per una temperatura $T < T_c$.

La temperatura T_c è detta temperatura critica e corrisponda al cambio di segno dell'energia libera. Quando $\Delta G = 0$ si ha una reazione chimica in equilibrio.

Esempio.



L'entropia diminuisce perché ci sono meno particelle, quindi meno stati possibili. Infatti a 298 K si ha $\Delta H = -198.4$ kJ e $\Delta S = -187.9$ kJ, da cui $\Delta G = -142.4$ J: la reazione è spontanea. Per 1173 K si ha $\Delta G = 22.0$ J e la reazione non è più spontanea.

15.2 Cinetica chimica.

Anche se una reazione è esotermica e spontanea non è detto che avvenga subito. Questo fatto è legato alla cinetica, cioè al tempo in cui la reazione avviene.

Vari fattori influenzano la velocità. Le particelle devono urtarsi. Maggiore la concentrazione dei reagenti, maggiore la velocità di reazione: una maggiore concentrazione di particelle permette un maggior numero di collisioni. Lo stato fisico dei reagenti influenza la velocità di reazione: le molecole devono mescolarsi per urtarsi. Maggiore la temperatura, maggiore la velocità di reazione: a temperature più elevate le particelle hanno più energia e collidono più frequentemente ed efficacemente. Inoltre, le molecole si devono incontrare con la giusta orientazione e con energia sufficiente, per dare vita ad un urto efficace.

La velocità di reazione si misura come variazione di concentrazione di reagenti o prodotti nell'unità di tempo. Per la generica reazione di A che si trasforma in B è:

$$\text{VELOCITÀ} = \frac{\text{VARIAZIONE DI CONCENTRAZIONE DI A}}{\text{INTERVALLO DI TEMPO}} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Le parentesi quadre indicano la concentrazione in moli per litro. Si usa il segno negativo perché la concentrazione di A diminuisce. La velocità deve essere positiva.

Così espressa, si ha la velocità media. Per tempi infinitesimi si ha la velocità istantanea.

In generale,



La velocità di reazione è:

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

15.2.1 Legge cinetica.

Per una generica reazione ad una data temperatura:



Allora, la velocità è $k[A]^m[B]^n$. Il termine k è la costante di velocità, che è specificata per una data reazione ad una data temperatura. Gli esponenti m ed n sono gli ordini di reazioni e si determinano sperimentalmente. I valori di m ed n non sono necessariamente correlati ai coefficienti stechiometrici a e b . Tuttavia, si possono determinare a priori se si conosce lo specifico percorso della reazione.

Ordine di reazione. Ogni reazione ha un ordine parziale “rispetto a ” o “in” ogni reagente. Per la semplice reazione $A \rightarrow$ prodotti: se la velocità raddoppia quando $[A]$ raddoppia, allora la velocità dipende da $[A]^1$ e la reazione è di primo ordine rispetto ad A . Per dipendenza quadratica, la reazione è di secondo ordine. Se la velocità non dipende da $[A]$ allora la reazione è di ordine zero rispetto ad A .

L’ordine di reazione complessivo è la somma degli ordini parziali dei vari reagenti.

Esempio.



La legge cinetica è $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. La reazione ha terzo ordine complessivo.

Inoltre, l’unità di misura di k varia in base all’ordine di reazione complessivo.

15.2.2 Leggi cinematiche integrate.

Una legge cinematica integrata include il tempo come variabile. Per una reazione del primo ordine:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \implies \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Per una reazione del secondo ordine:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \implies \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Per una reazione di ordine zero:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 \implies [A]_t - [A]_0 = -kt$$

Queste sono tre espressioni lineari in t .

Si definisce il tempo di dimezzamento, $t_{1/2}$ di una reazione è il tempo necessario affiché la concentrazione di un reagente diventi la metà del suo valore iniziale. esso non dipende dalla concentrazione iniziale per una reazione del primo ordine:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine è una costante. Il decadimento radioattivo è un processo di primo ordine. Il tempo di dimezzamento di un nucleo radioattivo è un utile indicatore della sua stabilità.

Per una reazione del secondo ordine, il tempo è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]^0}$$

Per una reazione di ordine zero, il tempo è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k^0}$$

15.3 Teoria delle collisioni.

Secondo il principio base della teoria delle collisioni è necessario che le particelle si urtino per reagire. L'aumento della concentrazione di un reagente porta ad un maggior numero di collisioni e fa aumentare la velocità di reazione. Il numero di collisioni dipende dal prodotto delle numeri di particelle reagenti, non dalla loro somma. Nella legge cinetica compare il prodotto delle concentrazioni, non la loro somma.

La temperatura ha un importante effetto sulle velocità di reazione. Il valore di k aumenta esponenzialmente con l'aumento della temperatura. La relazione tra k e T è espressa dall'equazione di Arrhenius:

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

Dove k è la costante di velocità, A è il fattore di frequenza, E_a è l'energia di attivazione. Si può determinare l'energia di attivazione tramite la retta:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

L'energia di attivazione è necessaria alla teoria dello stato di transizione.

15.3.1 Teoria dello stato di transizione.

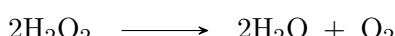
Un urto efficace tra particelle porta alla formazione di uno stato di transizione o complesso attivo. Lo stato di transizione è una specie instabile con legami parziali. Essa è una specie transiente tra reagente e prodotti. Lo stato di transizione si trova ad un massimo di energia potenziale. L'energia di attivazione è l'energia necessaria per formare lo stato di transizione.

15.4 Catalisi.

Un catalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di reazione senza essere consumata nella reazione stessa. In generale, un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione fornendo un differente meccanismo per la reazione, una nuova via a energia più bassa. Un catalizzatore accelera sia la reazione diretta, sia la reazione inversa. Un catalizzatore non influenza ΔH né la resa, solamente la velocità.

Un catalizzatore omogeneo è nella stessa fase della miscela di reazione.

Esempio.



Tale reazione è lenta. Aggiungendo una piccola quantità di NaBr. Il bromo crea uno stato intermedio con energia di attivazione minore.

Un catalizzatore eterogeneo è in una fase diversa da quella della miscela di reazione.



Tale reazione si può accelerare tramite un catalizzatore solido come il platino che dissocia facilmente l'idrogeno. Questi tipi di metalli sono anche utilizzati nelle marmite catalitiche.

15.5 Meccanismi di reazione.

Molte reazioni chimiche avvengono con stati intermedi. Il meccanismo di una reazione è la sequenza di singoli stadi di reazione la cui somma dà la reazione complessiva. I singoli stadi del meccanismo di reazione si chiamano stadi elementari: ognuno di essi descrive un singolo evento molecolare. Ogni stadio è caratterizzato dalla sua molarità: il numero di particelle di reagente coinvolto in quello stadio. La legge cinetica per uno stadio elementare può essere dedotta dalla stechiometria della reazione — per uno stadio elementare l'ordine di reazione è uguale alla molarità (uni-, bi-, tri- molecolare) corrisponde la somma degli esponenti delle concentrazioni delle specie reagenti nella formula della velocità. Per una reazione unimolecolare dal reagente A al prodotto si ha una velocità $k[A]$. Per una bimolecolare con due reagenti si ha $k[A][B]$, mentre per una bimolecolare con un reagente si ha $k[A]^2$; e così via.

Lo stadio più lento di una reazione è lo stadio determinante o limitante la velocità. Per la reazione



Il meccanismo di reazione è a due stadi:



Si osserva una legge cinetica di velocità $k[\text{NO}_2]^2$. La legge cinetica per lo stadio determinante la velocità diventa la legge cinetica per la reazione complessiva.

Un meccanismo di reazione valido deve soddisfare tre criteri:

- La somma degli stadi elementari deve dare l'equazione complessiva.
- Gli stadi elementari devono essere fisicamente e chimicamente ragionevoli.
- Il meccanismo deve essere correlato con la legge cinetica sperimentale.

Un meccanismo è un'ipotesi — non si può provare che sia corretto, ma se è consistente con i dati sperimentali e può essere utilizzato per prevedere i risultati accuratamente: è un utile modello per la reazione.

16 Equilibrio.

Tutte le reazioni sono reversibili e raggiungono uno stato di equilibrio. Dove le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non variano più nel tempo perché le velocità delle reazioni diretta ed inversa sono uguali. L'equilibrio chimico è un equilibrio dinamico: le reazioni continuano ad avvenire, ma non si osserva una trasformazione netta perché le trasformazioni in un senso sono bilanciate da quelle nel verso opposto.

Esempio.



All'equilibrio le velocità sono identiche. Quindi $k_{\text{diretta}}[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} = k_{\text{inversa}}[\text{NO}_2]^2_{\text{eq}}$. Il rapporto delle costanti genera una nuova costante detta costante di equilibrio:

$$K = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[\text{NO}_2]^2_{\text{eq}}}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}} \quad (8)$$

16.1 Costante di equilibrio.

La costante di equilibrio, K , è uguale al numero uguale ad un particolare rapporto della concentrazione del prodotto e della concentrazione del reagente all'equilibrio ad una particolare temperatura. Il valore di K è un indice di quanto avanza una reazione verso il prodotto ad una data temperatura. Un piccolo valore indica che la reazione avanza poco verso il prodotto prima di raggiungere l'equilibrio. Un elevato valore indica che la reazione raggiunge l'equilibrio con pochissimo reagente restante: si dice che essa “va a completamento”.

Generalizzando, per la reazione



Si definisce il rapporto di reazione Q :

$$Q = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \quad (9)$$

Esso dà il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti in qualsiasi momento della reazione. All'equilibrio si ha $Q = K$. Per un particolare sistema ed una particolare temperatura, si raggiunge lo stesso stato di equilibrio indipendentemente da come è fatta svolgere la reazione. Il valore di Q indica se il sistema ha raggiunto l'equilibrio, quanto dista da esso se non l'ha già raggiunto, e in quale verso il sistema sta variando per raggiungere l'equilibrio.

Se una reazione complessiva è la somma di due o più reazioni si ha:

$$Q_{\text{c(complessivo)}} = \prod Q_i \quad \text{e} \quad K_{\text{c(complessivo)}} = \prod K_i \quad (10)$$

Inoltre, la forma di Q e K dipende dal verso in cui è scritta l'equazione bilanciata:

$$Q_{\text{c(inversa)}} = \frac{1}{Q_{\text{c(diretta)}}} \quad K_{\text{c(inversa)}} = \frac{1}{K_{\text{c(diretta)}}} \quad (11)$$

Se i coefficienti di una reazione bilanciata sono moltiplicati per un fattore comune n , si ha:

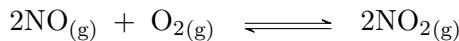
$$Q' = Q^n \quad K' = K^n \quad (12)$$

Equilibrio eterogeneo. Un equilibrio eterogeneo coinvolge reagenti o prodotti in fasi diverse. Presa la reazione:



Un solido od un liquido puro hanno sempre la stessa “concentrazione”: lo stesso numero di moli per litro di solido o liquido. Le espressioni di Q e K includono solo le specie la cui concentrazione cambia mentre la reazione procede verso l'equilibrio. I liquidi ed i solidi puri si omettono dalle espressioni di Q e K .

Pressione parziale. Per una reazione tra reagenti gassosi, K può essere espressa in termini di pressioni parziali anziché di molarità. Si consideri:



Allora

$$Q_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}} \quad Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \quad (13)$$

Inoltre

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gas}}} \quad (14)$$

Se la quantità in moli di gas non cambia nella reazione si ha:

$$\Delta n_{\text{gas}} = 0 \iff K_p = K_c \quad (15)$$

Relazioni tra le costanti di equilibrio. Per la generica reazione



Si ha

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}, \quad K_n = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b} \quad (16)$$

Da cui le relazioni sono

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad K_n = K_c V^{\Delta n} \quad (17)$$

Dove $R = 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ è la costante universale dei gas; T è la temperatura assoluta; $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ cioè la differenza tra la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti.

I gas sono miscibili in tutte le porzioni: ogni gas in una miscela si comporta come se fosse l'unico gas presente. La pressione esercitata da ogni gas in una miscela si chiama pressione parziale. La legge di Dalton afferma che la pressione totale di una miscela gassosa è la somma delle pressioni parziali dei componenti della miscela. La pressione di un gas è proporzionale alla sua frazione molare: $P_A = X_A \cdot P_{\text{totale}}$.

Formalmente K e Q andrebbero scritte in termini di attività. Per una sostanza espressa in unità molari, l'attività è il rapporto tra la concentrazione in molarità e un riferimento (cioè la molarità pari ad 1). Similmente, per le pressioni: l'attività è il rapporto tra la pressione parziale e la pressione atmosferica in condizioni standard. Questo implica che K e Q sono adimensionali.

Direzione di reazione. Il valore di Q indica la direzione in cui una reazione deve procedere per raggiungere l'equilibrio.

Se $Q < K$ allora i prodotti devono aumentare ed i reagenti diminuire: la reazione avanza verso destra, fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Se $Q > K$ allora i prodotti devono diminuire ed i reagenti aumentare: la reazione avanza verso sinistra, fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Se $Q = K$ allora il sistema è all'equilibrio e non si osserva nessuna trasformazione netta.

Problemi sugli equilibri. Se le quantità di sostanze all'equilibrio sono note, si sostituiscono nell'espressione di K_c e se ne calcola il valore. Se solo alcune quantità di sostanze all'equilibrio sono note allora si usa una tabella di reazione per calcolare le altre quantità e si sostituiscono nell'espressione di K_c .

Una tabella di reazione mostra:

- L'equazione bilanciata.
- Le quantità iniziali di reagenti e prodotti.
- Le variazioni di queste quantità durante la reazione.
- Le quantità all'equilibrio.

Esempio. Un recipiente in cui è stato creato il vuoto contiene una piccola quantità di grafite polverizzata che viene riscaldato a 1080 K; poi si aggiunge CO_2 gassoso fino ad una pressione di 0.458 atm e si forma CO. All'equilibrio, la pressione totale è di 0.757 atm. Si calcoli K_p .

Pressione (atm)	$\text{CO}_2(g)$	+ C(grafite)	\rightleftharpoons	$2\text{CO}(g)$
iniziale	0.458	-		0
variazione	$-x$	-		$+2x$
equilibrio	$0.458 - x$	-		$2x$

Figura 28: Tabella esempio.

La quantità di CO_2 diminuisce di una quantità x , quindi l'aumento di CO è $2x$. Le quantità all'equilibrio si calcolano sommando la variazione alle quantità iniziali. Una volta espresse le quantità all'equilibrio in termini di x , si utilizzano le altre informazioni contenute nel testo del problema per calcolare x .

La pressione totale all'equilibrio è 0.757 atm = $P_{\text{CO}_2(\text{eq})} + P_{\text{CO}(\text{eq})}$. Pertanto, $0.757 = 0.458 - x + 2x \iff x = 0.299$ atm. All'equilibrio si ha $P_{\text{CO}_2(\text{eq})} = 0.458 - x = 0.159$ atm e $P_{\text{CO}(\text{eq})} = 2x = 0.598$ atm. Dunque

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}(\text{eq})}^2}{P_{\text{CO}_2(\text{eq})}} = \frac{0.598}{0.159} = 2.25$$

16.2 Principio di Le Châtelier.

Quando un sistema chimico in equilibrio viene perturbato, esso ritorna all'equilibrio subendo una reazione netta che riduce l'effetto della perturbazione. Un sistema è perturbato quando una variazione delle condizioni lo allontana temporaneamente dall'equilibrio. Il sistema risponde alla perturbazione con uno spostamento della posizioni di equilibrio. Uno spostamento a sinistra consiste in una reazione dai prodotti ai reagenti. Uno spostamento a destra consiste in una reazione dai reagenti ai prodotti.

Se la concentrazione di un componente aumenta, il sistema reagisce per consumarne una certa quantità:

- Se si aggiunge un reagente, allora l'equilibrio si sposta a destra.

- Se si aggiunge un prodotto, allora l'equilibrio si sposta a sinistra.

Viceversa, rimuovendo un componente. Sono coinvolte solo le sostanze che compaiono nell'espressione di Q : vale solo per le sostanze in soluzione o gassose. Una variazione di concentrazione non ha effetto sul valore di K .

Pressione e volume. Le variazioni di pressione influenzano gli equilibri in cui sono coinvolte specie gassose.

La variazione di pressione parziale è equivalente alla variazione di concentrazione di un componente gassoso e causa lo spostamento dell'equilibrio.

L'aggiunta di un gas inerte non ha effetto sulla posizione dell'equilibrio, se il volume è costante (tutte le concentrazioni e pressioni parziali rimangono costanti).

Una variazione di volume causa lo spostamento dell'equilibrio se $\Delta n_{\text{gas}} \neq 0$.

La variazione di pressione e volume non hanno effetto sul valore di K .

Temperatura. Per determinare l'effetto di una variazione di temperatura su un equilibrio, si considera il calore come un componente del sistema.

Il calore è un prodotto in una reazione esotermica ($\Delta H_r^0 < 0$). Il calore è un reagente in una reazione endotermica ($\Delta H_r^0 > 0$). Un aumento di temperatura aggiunge calore e favorisce le reazioni endotermiche. Una diminuzione di temperatura sottrae calore e favorisce le reazioni esotermiche.

La temperatura è il solo valore che influenza il valore di K . Per una reazione endotermica, un aumento di temperatura causa un aumento di K . Per una reazione esotermica, un aumento di temperatura causa una diminuzione di K .

L'equazione di van't Hoff mostra la relazione tra K e la temperatura:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (18)$$

Dove K_i è la costante di equilibrio a temperatura T_i .

Catalisi. Un catalizzatore aumenta la velocità di una reazione diminuendone l'energia di attivazione. Perciò un catalizzatore aumenta la velocità sia della reazione diretta che di quella inversa. L'aggiunta di un catalizzatore causa un più rapido raggiungimento dell'equilibrio, ma non ha alcun effetto sulla sua posizione.

Perturbazione	Verso netto della reazione	Effetto sul valore di K
concentrazione		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	nessuno
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
pressione		
aumento di P (diminuzione di V)	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P (aumento di V)	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di V)	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
temperatura		
aumento di T	verso l'assorbimento di calore	aumenta se $\Delta H_f^\circ > 0$ diminuisce se $\Delta H_f^\circ < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_f^\circ < 0$ diminuisce se $\Delta H_f^\circ > 0$
aggiunta di catalizzatore	nessuno; l'equilibrio è raggiunto	nessuno

Figura 29: Tabella riassuntiva delle perturbazioni nel principio di Le Châtelier.

Esempio. L'ammoniaca si sintetizza industrialmente mediante il processo di Haber:



L'azoto ha un legame triplo, pertanto la reazione è inefficiente ed esotermica. Ci sono tre modi per massimizzare la resa di NH_3 :

- Diminuire $[\text{NH}_3]$ rimuovendo NH_3 man mano che si forma.
- Diminuire il volume o aumentare la pressione.
- Diminuire la temperatura.

Tuttavia, dato che l'energia di rottura del legame triplo è molto alta, bisogna aumentare la temperatura in modo da accelerare tale reazione. Pertanto, industrialmente si ha un compromesso tra resa e velocità.

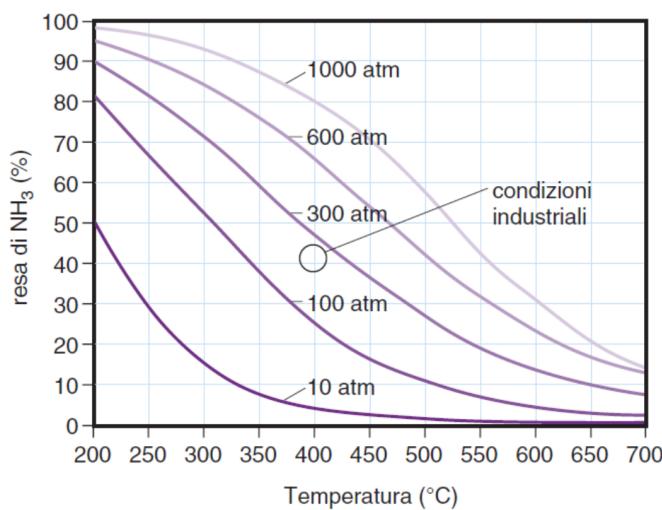


Figura 30: Grafico della resa rispetto la temperatura della produzione di ammoniaca.

17 Equilibrio di solubilità.

17.1 Composti ionici poco solubili.

Tutti i composti cosiddetti “insolubili” sono in realtà leggermente solubili in soluzione acquosa. Si suppone che la piccola quantità di composto disciolta sia completamente dissociata. La parte sciolta è formata da ioni, così costituendo una soluzione elettrolitica. Per un composto poco solubile esiste un equilibrio tra il soluto solido e gli ioni acquosi.



Per tale reazione si può scrivere il quoziente di reazione del prodotto di solubilità:

$$Q_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2}{[\text{PbF}_2]} \quad Q_{\text{ps}} = Q_c[\text{PbF}_2] = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

17.2 Costante del prodotto di solubilità.

Il valore Q_{ps} è il prodotto ionico per un composto ionico poco solubile. Per ogni composto ionico poco solubile M_pX_q costituito dagli ioni M^{n+} e X^{z-} , allora

$$Q_{\text{ps}} = [M^{n+}]^p[X^{z-}]^q \quad (19)$$

Quando la soluzione è satura, il sistema è in equilibrio e $Q_{\text{ps}} = K_{\text{ps}}$, la costante di prodotto di solubilità. Il valore della costante di un sale indica quanto la dissoluzione procede verso l'equilibrio (cioè la saturazione della soluzione).

Maggiore il valore di K_{ps} , maggiore la solubilità. Il confronto deve essere fatto tra composti che hanno nella loro formula lo stesso numero totale di ioni. La solubilità si misura in concentrazione molare.

Esempio. Si vede un esempio del principio di Le Châtelier.



Il cromato di piombo (II), un sale poco solubile, forma una soluzione acquosa satura. Quando si aggiunge una soluzione di Na_2CrO_4 , la quantità di PbCrO_4 (s) aumenta, indicando una minore solubilità in presenza dello ione comune, CrO_4^{2-} .

Questo è l'effetto dello ione comune, ma non è altro che l'applicazione del principio di Le Châtelier.

Predire la formazione di precipitato. Per una soluzione satura di un composto ionico poco solubile si ha $Q_{\text{ps}} = K_{\text{ps}}$. Quando si uniscono due soluzioni contenenti gli ioni che costituiscono un composto poco solubile:

- Per $Q_{\text{ps}} = K_{\text{ps}}$, la soluzione è satura e non avvengono variazioni.
- Per $Q_{\text{ps}} > K_{\text{ps}}$, si forma precipitato fino a quando la soluzione è satura.
- Per $Q_{\text{ps}} < K_{\text{ps}}$, la soluzione è insatura e non si forma precipitato.

Esempio. Determinare K_{ps} nota la solubilità.



Si trova che all'equilibrio a 25°C si sono sciolte $1.67 \cdot 10^{-5}$ mol di AgCl in un litro di acqua. Quindi la concentrazione del sale sciolto è la solubilità $S = 1.67 \cdot 10^{-5}$ M. Quindi:

$$K_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Da cui

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.67 \cdot 10^{-5})^2 = 2.8 \cdot 10^{-10}$$

Si determina la solubilità dalla K_{ps} .

La K_{ps} del solfato di piombo (II) a 25°C è $1.3 \cdot 10^{-8}$. Determinare la solubilità molare.



Quindi $K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. Dalla stechiometria della reazione, la quantità di PbSO₄ discolta è pari a $S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, e $S = \sqrt{K_{\text{ps}}}$.

La K_{ps} del fluoruro di calcio a 25°C è $1.7 \cdot 10^{-10}$ Determinare la solubilità molare.

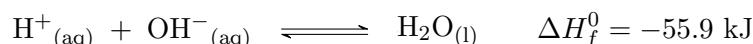


Quindi $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-] = 1.7 \cdot 10^{-10}$. Dalla stechiometria della reazione, la quantità di Ca²⁺ discolta è pari a $S = [\text{Ca}^{2+}] = 2S$, e $K_{\text{ps}} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \iff S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = 3.5 \cdot 10^{-4}$.

18 Acidi e basi.

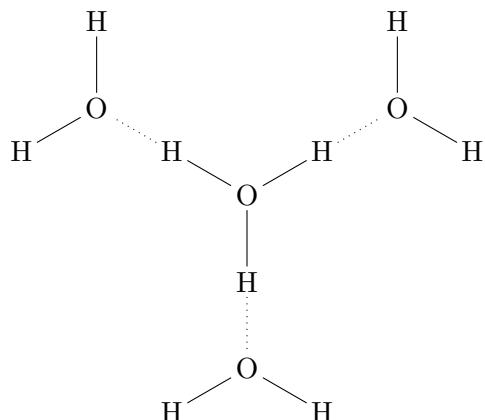
18.1 Arrhenius.

La prima definizione di acido e base è quella di Arrhenius. Si classificano in base al comportamento in acqua. Una acido è una sostanza che contiene idrogeno nella sua formula e si dissocia per produrre lo ione idronio, H₃O⁺ (H⁺_(aq)). Una base è una sostanza che contiene OH nella sua formula e si dissocia per produrre OH⁻. Quando un acido reagisce con una base si ha una reazione di neutralizzazione:



La specie H⁺ non esiste come specie isolata in acqua, ma si lega ad una molecola d'acqua formando lo ione idronio, che a sua volta viene solvatato da altre molecole di

acqua.

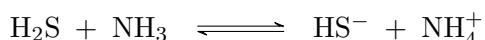


[mettere le parentesi quadre attorno con un +]

18.2 Brønsted-Lowry.

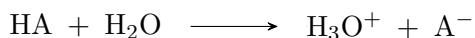
Un acido è un donatore di protoni, qualsiasi specie che dona uno ione H^+ . Un acido deve contenere un idrogeno nella sua formula. Una base è un accettore di protoni, qualsiasi specie che accetta uno ione H^+ . Una base deve contenere una coppia solitaria di elettroni per legare H^+ . Una reazione acido-base è un processo di trasferimento protonico.

L'acqua si può comportare sia come acido che come base. Una specie con tale proprietà è detta anfiprotica.



I composti H_2S e HS^- così come NH_3 e NH_4^+ sono una coppia coniugata acido-base. Similmente per l'ammoniaca. Avviene una reazione acido-base di Brønsted-Lowry quando un acido e una base reagiscono per formare la loro base coniugata e il loro acido coniugato.

Un acido forte in acqua si disassocia completamente in ioni, quindi la costante di equilibrio della reazione è molto maggiore di uno.



Una soluzione diluita di un acido forte non contiene molecole di HA .

Un acido debole in acqua si dissocia parzialmente in ioni.



In una soluzione diluita di un acido debole, la maggior parte delle molecole di HA è indissociata. Analogico per le basi.

La direzione netta di una reazione acido-base dipende dalle forze relative degli acidi e delle basi che partecipano alla reazione. Una reazione procede in prevalenza nel verso in cui si forma la specie più debole.

Per un acido o base forte, la specie coniugata ha basicità o acidità trascurabile. Per un acido o base debole, la specie coniugata ha anch'essa basicità o acidità debole.

Costante di dissociazione acida. Per la reazione generica

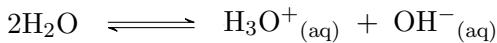


La costante di dissociazione acida è K_a :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (20)$$

Il valore di K_a è una misura della forza dell'acido. Se l'acido è molto forte allora il valore di K_a è molto maggiore di 1 e tante volte non viene nemmeno espresso supponendo che la reazione vada a completamento. Se la K_a è minore di 1 si va all'equilibrio e più piccola essa è e minore è la forza dell'acido.

Autoionizzazione dell'acqua.



La costante di dissociazione per questa reazione è detta K_w :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad K_w = K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Quindi la concentrazione di entrambi gli ioni è $1.0 \cdot 10^{-7}$ a 25°C . Il prodotto dei due ioni deve essere fisso, quindi aggiungendo un acido si ha una concentrazione di OH^- più bassa; e viceversa.

Pertanto

- Soluzione acida: $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{OH}^-$.
- Soluzione neutra: $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^-$.
- Soluzione basica: $\text{H}_3\text{O}^+ < \text{OH}^-$.

18.3 pH.

In quanto le concentrazioni sono molto piccole, si utilizza la scala pH che rappresenta l'opposto del logaritmo della concentrazione: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$. Quindi

- Soluzione acida: $\text{pH} < 7$.
- Soluzione neutra: $\text{pH} = 7$.
- Soluzione basica: $\text{pH} > 7$.

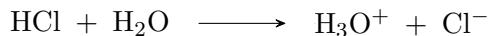
Maggiore il pH, minore la concentrazione di H_3O^+ e meno acida (quindi più basica) la soluzione.

Si può definire anche $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$. Un basso valore di $\text{p}K_a$ corrisponde ad una elevata K_a . Si può definire anche pOH e $\text{p}K_w$ da cui $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$ a 25°C .

Misurare il pH. Per misurare il pH esistono dei metodi qualitativi tramite le cartine tornasole: esse contengono sostanze organiche che cambiano colore quando soggette a reazioni acido-base.

Oppure si utilizza il pH-metro che trasforma la concentrazione degli ioni H_3O^+ in segnale elettrico misurabile.

Esempio. Calcolare il pH di una soluzione di HCl sapendo che $[HCl] = 1.3 \cdot 10^{-4}$ M. L'acido cloridrico è un acido forte, quindi la sua reazione di dissociazione va a completamento:



Se la quantità di acido è molto maggiore della quantità di H_3O^+ dovuti all'autodissociazione dell'acqua, allora quest'ultimi sono trascurabili e si può scrivere $[H_3O^-] = [HCl]$. Da cui calcolare il $pH = 3.89$. L'approssimazione è giustificata se la concentrazione dell'acido o della base è molto maggiore di 10^{-6} M.

Dissociazione di acidi deboli. Come si calcola il pH di una soluzione con acidi deboli:

- Scrivere l'equazione bilanciata.
- Scrivere l'espressione di K_a .
- Definire x come la variazione di concentrazione che avviene durante la reazione.
- Costruire una tabella di reazione in base a x .
- Formulare ipotesi che semplifichino i calcoli.
- Sostituire i valori nell'espressione per K_a e risolvere rispetto a x .
- Verificare che le ipotesi siano giustificate.

Notazione. Le concentrazioni molari si indicano con le parentesi quadre. Le parentesi senza pedice si riferiscono alla concentrazione molare della specie all'equilibrio.

Ipotesi. Gli ioni idronio derivanti dall'autoionizzazione dell'acqua è trascurabile. Un acido debole ha K_a molto piccola e la sua dissociazione è trascurabile, $[HA] \approx [HA]_{\text{iniziale}}$.

Esempio. Determinare il pH di una soluzione 0.30 M di CH_3COOH con $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$. La reazione è:



Come prima approssimazione si trascura l'autoionizzazione dell'acqua.

	CH_3COOH	H_2O	H_3O^+	CH_3COO^-
Concentrazione iniziale	0.3	-	0	0
Variazione	$-x$	-	x	x
Concentrazione equilibrio	$0.30 - x$	-	x	x

Quindi la costante è

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0.30 - x}$$

La seconda approssimazione è considerare $0.30 - x \approx 0.30$ perché l'acido è debole, quindi x è molto minore rispetto a 0.30. Dunque, si ottiene $x = \sqrt{5.4 \cdot 10^{-6}} = 2.3 \cdot 10^{-3}$. Da

cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2.3 \cdot 10^{-3}$ M e $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.64$.

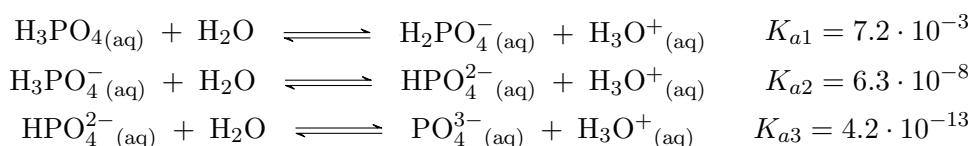
Bisogna verificare che le approssimazioni siano ragionevoli. Per la prima approssimazione si ritiene valida se $\text{H}_3\text{O}^+ > 10^{-6}$ M (provenienti dall'autoionizzazione).

La seconda approssimazione è valida se la percentuale di acido ionizzato è minore del 5%: si può assumere che la concentrazione dell'acido indissociato all'equilibrio sia uguale a quella iniziale. Tale percentuale di ionizzazione è definita come:

$$\% \text{ ionizzazione} = \frac{\text{concentrazione acido dissociato}}{\text{concentrazione iniziale di HA}} \cdot 100\%$$

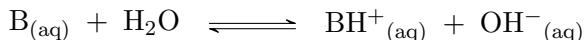
18.4 Acidi poliprotici.

Un acido poliprotico è un acido con più di un protone ionizzabile. In soluzione, ogni dissociazione ha una sua K_a :



La costante di dissociazione va diminuendo più ionizzazioni si compiono. La prima reazione presenta una tendenza alla dissociazione, mentre la seconda e la terza non tendono a dissociare. Infatti, la specie negativa richiede molta più energia per essere nuovamente ionizzata. Spesso le ionizzazioni successive si possono trascurare per il piccolo valore di K_a .

Dissociazione di basi deboli. Una base di Brønsted-Lowry è una specie che accetta uno ione H^+ . Per una base debole in acqua:



La costante di dissociazione (o di ionizzazione) basica è data da:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

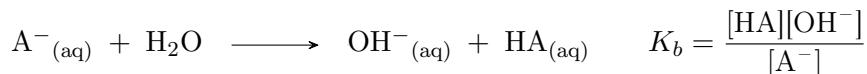
Si noti che la base non si dissocia in soluzione, ma che gli ioni sono prodotti dalla reazione della base con l'acqua.

Molte basi deboli di Brønsted-Lowry presentano atomi di azoto in gruppi RNH , cioè ammine, che ha coppie di solitarie. Tali coppie attirano i protoni dell'acqua.

Altre sostanze che si comportano da basi deboli sono gli anioni che sono i coniugati degli acidi deboli.

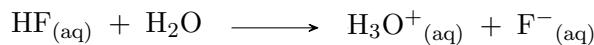
18.5 Soluzioni saline.

Gli anioni degli acidi deboli si comportano da basi deboli.



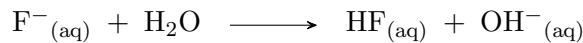
Una soluzione di HA è acida, mentre una soluzione di A⁻ è basica.

Soluzione di HA:



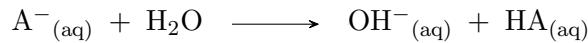
La specie HF è un acido debole, perciò l'equilibrio è spostato verso sinistra. La soluzione è acida.

Si immagini di sciogliere un sale: NaF in acqua. Il sale si dissocia completamente e F⁻ si comporta da base debole:



La specie HF è un acido debole, perciò l'equilibrio è spostato a sinistra. La soluzione è basica.

Per una coppia coniugata acido-base si ha:



Da cui risulta



Quindi, K_c per la reazione complessiva è $K_c = K_1 \cdot K_2$, dunque $K_a \cdot K_b = K_w$. Questa relazione è valida per qualsiasi coppia coniugata acido-base.

Inoltre, se il catione del sale è l'acido coniugato di una base forte, allora la K_b è molto maggiore di uno e dato che $K_a \cdot K_b = K_w$ significa che K_a deve essere molto prossima a zero, pertanto l'effetto del catione come acido debole è trascurabile e non influenza l'acidità della soluzione.

Similmente valore per l'anione come base debole coniugata di un acido forte.

Ioni metallici idrati. Tuttavia, esistono cationi che influenzano l'acidità. Essi sono cationi che hanno cariche positive maggiori dell'unità e piccoli: attraggono particolarmente le molecole d'acqua, hanno alto potere polarizzante.

Alcuni ioni metallici idrati possono trasferire un H⁺ all'acqua. Le soluzioni di questi ioni metallici sono acide. Si consideri uno ione metallico in soluzioine, Mⁿ⁺:



Se Mⁿ⁺ è piccolo e con carica elevata, allora attrae sufficiente densità elettronica dal legame O-H nelle molecole d'acqua a cui è legato da permettere la dissociazione di H⁺:



Tale ione attrae la carica negativa degli ossigeni così da indebolire il legame con l'idrogeno.

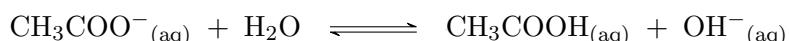
Un sale costituito dall'anione di un acido forte e dal catione di una base forte produce una soluzione neutra. Un esempio è NaNO_3 , dove Na^+ è il catione di NaOH , una base forte; e NO_3^- è l'anione di HNO_3 , un acido forte. La soluzione di nitrato di sodio è neutra perché né Na^+ né NO_3^- reagiscono con l'acqua.

Un sale costituito dall'anione di un acido forte e dal catione di una base debole produce una soluzione acida. Un esempio è NH_4Cl , dove NH_4^+ è il catione di NH_3 , base debole; e Cl^- è l'anione di HCl , un acido forte. La soluzione di cloruro d'ammonio è acida, perché NH_4^+ reagisce con l'acqua per produrre H_3O^+ :

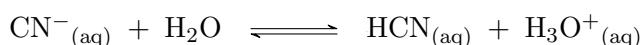
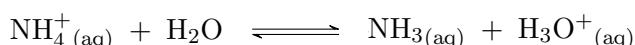


Tale reazione dei sali con l'acqua è detta idrolisi.

Un sale costituito dall'anione di un acido debole e dal catione di una base forte produce una soluzione basica. Un esempio è CH_3COONa , dove CH_3COO^- è l'anione di CH_3COOH , un acido debole; e Na^+ è il catione di NaOH , una base forte. La soluzione di acetato di sodio è basica, perché CH_3COO^- reagisce con l'acqua per produrre OH^- :



Se un sale è costituito dall'anione di un acido debole e dal catione di una base debole, il pH della soluzione dipende dalla forza acida o basica relativa degli ioni. Un esempio è NH_4CN , dove NH_4^+ è il catione di NH_3 , una base debole; e CN^- è l'anione di HCN , un acido debole.



La reazione che procede verso destra ha la maggiore influenza sul pH della soluzione, perciò si deve confrontare la $K_a = 5.7 \cdot 10^{-10}$ di NH_4^+ con la $K_b = 1.6 \cdot 10^{-5}$ di CN^- . Dunque, CN^- è più forte di quanto sia NH_4^+ . La soluzione è basica.

Tutti gli acidi e le basi forti sono ugualmente forti in acqua. Tutti gli acidi forti si dissociano completamente per formare H_3O^+ e tutte le basi forti si dissociano completamente per formare OH^- . In acqua, l'acido più forte possibile è H_3O^+ e la base più forte è OH^- . L'acqua esercita un effetto di livellamento su qualsiasi acido e base forti.

Esempio. Sono acidi forti:

- Acidi alogenidrici.
- Ossiacidi in cui il numero di atomi di ossigeno supera di due il numero di protoni ionizzabili.

Sono acidi deboli:

- HF.
- Acidi in cui l'idrogeno non è legato all'ossigeno o ad un alogeno.

- Ossiacidi in cui il numero di atomi di ossigeno è uguale a, o supera di uno, il numero di protoni ionizzabili.
- Gli acidi carbossilici, RCOOH.

Sono basi forti:

- Composti solubili contenenti ioni O^{2-} oppure OH^- .
- Cationi della maggior parte dei metalli attivi.
- M_2O oppure MOH dove M è un metallo del gruppo 1A
- MO oppure $M(OH)_2$ in cui M è un metallo del gruppo 2A.

Sono basi deboli:

- L'ammoniaca.
- Le ammine, RNH_2 , R_2NH e R_3N .
- La caratteristica strutturale comune è un atomo di azoto con una coppia spaiata.

Forza acida. La forza acida degli idruri dei non metalli dipende da:

- Elettronegatività del non metallo centrale.
- Forza del legame.

La forza acida aumenta lungo un periodo. L'acidità aumenta perché aumenta l'elettronegativi del non metallo.

La forza acida aumenta lungo un gruppo. La lunghezza del legame aumenta lungo un gruppo e parallelamente diminuisce la forza del legame.

La forza acida degli ossiacidi dipende da:

- Elettronegatività del non metallo centrale.
- Numero di atomi di ossigeno intorno al non metallo centrale.

Per gli ossiacidi con lo stesso numero di atomi di ossigeno attorno al non metallo centrale, la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo centrale.

Per gli ossiacidi con differenti numeri di atomi di ossigeno attorno ad un dato non metallo centrale, la forza acida aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno.

18.6 Soluzioni tampone.

Un tampone acido-base è una soluzione che attenua le variazioni in pH derivanti dall'aggiunta di un acido o di una base. Esso, normalmente, è costituito da una soluzione contenente una coppia coniugata acido-base in cui entrambe le specie sono presenti in quantità apprezzabile. Esso è, perciò, una soluzione di un acido debole e della sua base coniugata, o di una base debole e del suo acido coniugato.

I tamponi funzionano attraverso l'effetto dello ione comune.
L'acido acetico (come acido debole) si dissocia parzialmente in acqua producendo ioni acetati:



Aggiungendo CH_3COONa si producono ioni CH_3COO^- e l'equilibrio si sposta a sinistra. Questo perché lo ione acetato è comune ad entrambe le soluzioni. L'aggiunta di ioni acetati riduce la percentuale di dissociazione dell'acido.

Meccanismo di funzionamento. Le componenti del tampone (HA e A^-) consumano piccola quantità di ioni OH^- o H_3O^+ spostando la posizione dell'equilibrio. Si consideri la reazione precedente. Aggiungendo un acido forte, gli ioni idronio aggiunti reagiscono con lo ione acetato spostando l'equilibrio a sinistra. Poiché la base del tampone è debole, la reazione di consumo dello ione idronio va a completamento. Gli ioni aggiunti hanno poco effetto sul pH perché sono consumati dall'una o dall'altra componente del tampone. Infatti, per la seguente reazione



Si ha $K_c = K_a^{-1} > 1$ dato che l'acido acetico è debole ($K_a < 1$). Naturalmente, la concentrazione di ioni idronio dev'essere piccola rispetto la quantità di base coniugata che si ha nella soluzione.

Similmente, aggiungendo una base forte, gli ioni OH^- aggiunti reagiscono con l'acido acetico spostando l'equilibrio a destra. Poiché la base del tampone è debola, la reazione di consumo di OH^- va a completamento. Dunque, $K_c = K_b^{-1} > 1$:



pH di una soluzione tampone. Considerando la soluzione di prima si ha:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Da tale relazione si ricava la concentrazione di ioni idronio, nota la K_a . Poiché K_a è costante a temperatura costante, la concentrazione di ioni idronio in soluzione dipende dal rapporto delle concentrazioni delle componenti del tampone. Dunque, se il rapporto $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ aumenta, allora $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta; e viceversa.

Pertanto, per la reazione generica:



Si ha:

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

Da cui $\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$. Le concentrazioni all'interno del logaritmo sono le concentrazioni all'equilibrio (per come è stata derivata la formula).

Equazione di Henderson-Hasselbalch. Gli equilibri in un sistema tampone sono:



e



L'acido e la base debole dissociano poco (quindi in entrambe le reazioni, l'equilibrio è spostato verso sinistra) e ancora meno in presenza della loro specie coniugata. Si può, quindi, assumere che le concentrazioni all'equilibrio dell'acido e della base siano uguali alle concentrazioni iniziali $[.]_0$. Da cui si ha:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]_0}{[\text{acido}]_0}$$

Questa è l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

Diluizione di un tampone. Il pH di un tampone non varia se viene diluito, a differenza di una soluzione acida o basica. Infatti, dato che $[\text{HA}] = \frac{n_{\text{HA}}}{V}$ e $[\text{A}^-] = \frac{n_{\text{A}^-}}{V}$ allora:

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

Potere tamponante. Il potere tamponante è una misura della forza del tampone, la sua capacità di mantenere pressoché invariato il pH dopo l'aggiunta di un acido o di una base forte. Il tampone deve contenere una quantità apprezzabile dei suoi componenti per essere efficace. Maggiore è la quantità dei componenti, maggiore è il potere tamponante. Più vicine sono le concentrazioni delle componenti del tampone, maggiore è il potere tamponante. Un tampone ha il massimo potere tamponante quando le concentrazioni delle componenti sono uguali.

Campo di tamponamento. Il campo di tamponamento è il campo di pH in cui il tampone agisce efficacemente. Esso dipende dal rapporto tra le concentrazioni delle componenti. Più il rapporto $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ è vicino a 1, più efficace è il tampone. Se una componente ha più di 10 volte la concentrazione dell'altra, allora si ha una scarsa azione tamponante. Poiché $\log_{10} 10 = 1$, i tamponi hanno un campo di tamponamento utilizzabile entro una unità di pH da valore di $\text{p}K_a$ della componente acida.

Preparazione di un tampone.

- Bisogna scegliere la coppia coniugata acido-base. Il $\text{p}K_a$ della componente acida dovrebbe essere vicino al valore di pH desiderato.
- Si calcola il rapporto delle concentrazioni delle componenti del tampone tramite l'equazione di Henderson-Hasselbalch, tenendo in considerazione il limite di un ordine di grandezza delle concentrazioni delle componenti.
- Determinare le concentrazioni del tampone e calcolare il volume di soluzione o le masse delle componenti.
- Miscelare le soluzioni ed aggiustare il pH.

Una volta determinate le concentrazione dell'acido e della base, si può procedere in due modi.

Il primo modo consiste in miscelare un acido debole ed un suo sale. Un altro modo è quello di neutralizzare parzialmente una soluzione di acido debole con una base forte. Per entrambi i casi vale scambiare acido con base.

Le funzioni tampone sono importanti per controllare il pH. Infatti, molte reazioni sono sensibili al pH come il passaggio di protoni e tutte le funzioni fisiologiche: gli enzimi avvengono in determinati intervalli di pH.

pH del sangue. Il pH del sangue è tamponato grazie ad una serie di coppie acido-base, che includono carbonati e fosfati. La componente principale dell'azione tampone sul sangue è la coppia coniugata H_2CO_3 e HCO_3^- . Sebbene l'acido carbonico è un acido diprotico, la seconda ionizzazione è trascurabile rispetto la prima.

Esempio. Si calcola la variazione di pH conseguente all'aggiunta di 1 mL di HCl 1 molare ad 1 litro di:

- 1) Acqua pura.
- 2) Soluzione acido acetico 0.7 M e ione acetato 0.6 M.

1) La reazione da considerare è:



Dato che l'acido cloridrico è un acido forte, allora la sua concentrazione è uguale a quella dello ione idronio creato per dissociazione: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \text{ M} \cdot 1 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ M}$. Dunque, il pH è 3.

2) È noto che $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0.7 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0.6 \text{ M}$ e $\text{p}K_a = 1.8 \cdot 10^{-3}$. Dunque, la concentrazione di ioni idronio iniziale è: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0}$ (★). Da cui il pH iniziale è 4.67. Si aggiunge l'acido cloridrico: l'acido viene consumato dalla base debole del tampone. Avviene la reazione:



Dunque, la concentrazione dell'acido acetico aumenta di una quantità pari alla concentrazione di ioni idronio aggiunti, cioè 0.001 M. Mentre la concentrazione della base debole (lo ione acetato) diminuisce della stessa quantità. Pertanto, utilizzando nuovamente l'espressione (★) dove si considerano le nuove concentrazioni (al posto di quelle iniziali), si ottiene un pH di 4.66.

18.7 Acidi e basi di Lewis.

Una base di Lewis è una specie che dona una coppia di elettroni per formare un legame. Un acido di Lewis è una specie che accetta una coppia di elettroni per formare un legame.



La definizione di Lewis considera una reazione acido-base come la donazione e l'accettazione di un coppia di elettroni per formare un legame covalente in un addotto. Si forma un addotto di Lewis.

Convenzionalmente, quando si parla di acidi e basi si intendono come definite da Brønsted-Lowry; negli altri casi si specifica secondo chi.

La caratteristica essenziale di una base di Lewis è un coppia solitaria di elettroni da donare. Tutte le basi di Brønsted-Lowry sono anche basi di Lewis.

La caratteristica essenziale di acido di Lewis è un orbitale vuoto (o la capacità di riorganizzare i suoi legami per formarne uno) per accettare una coppia solitaria e formare un nuovo legame. Molte sostanze che non sono acidi di Brønsted-Lowry sono acidi di Lewis.

La definizione di Lewis espande la classe di acidi.

Molecole elettronedeficienti come acidi di Lewis. Il boro e l'alluminio formano spesso molecole elettronedeficienti, in cui un orbitale *p* non occupato può accettare una coppia di elettroni: Il trifluoruro di boro, BF_3 , accetta una coppia di elettroni dall'ammoniaca per formare un legame covalente.

Acidi di Lewis con legami multipli polari. Le molecole che contengono legami multipli polari si comportano spesso come acidi di Lewis: L'atomo di ossigeno di una molecola di acqua dona una coppia di elettroni allo zolfo dell'anidride solforosa, formando un nuovo legame σ S-O e rompendo uno dei legami π S-O.

Cationi metallici come acidi di Lewis. Si è già detto che un catione metallico ad alta carica si comportano da acidi, ma non hanno protoni da donare. Si è quindi affermato che si legano alle molecole d'acqua, le quali donano protoni secondo Brønsted-Lowry. Tuttavia, tale reazione si può spiegare tramire gli addotti di Lewis. Il processo di idratazione di un catione metallico in acqua è una reazione acido-base di Lewis:



L'atomo di ossigeno di una molecola di acqua dona una coppia di elettroni ad un orbitale disponibile del catione metallico.

Un esempio di tale ione è Mg^{2+} nella clorofilla.

19 Ossido-riduzione.

L'ossidazione è la perdita di elettroni. L'agente riducente perde elettroni e si ossida. La riduzione è l'acquisto di elettroni. L'agente ossidante acquista elettroni e si riduce. Una reazione redox è una reazione di trasferimento elettronico. L'ossidazione e la riduzione avvengono insieme.

In un composto ionico si ha un trasferimento netto di ioni. Per un composto covalente si ha uno spostamento di elettroni.

Per riconoscere una reazione redox si osserva lo stato di ossidazione dei composti.

Regole per assegnare numeri di ossidazione. Regole generali:

- Per un atomo nella sua forma elementare ha numero di ossidazione zero.
- Per uno ione monoatomico il numero di ossidazione è la carica dello ione.
- La somma dei numeri di ossidazione degli atomi in un composto è uguale a zero. La somma dei numeri di ossidazione degli atomi in uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.

Alcune specifiche:

- Per il gruppo 1A, il numero di ossidazione è +1.
- Per il gruppo 2A, il numero di ossidazione è +2.
- Per l'idrogeno, il numero di ossidazione è +1 con non metalli e -1 per metalli e boro.
- Per il fluoro, il numero di ossidazione è -1 in tutti i composti.
- Per l'ossigeno, il numero di ossidazione è -1 nei perossidi e -2 in tutti gli altri (tranne che con il fluoro).
- Per il gruppo 7A, il numero di ossidazione è -1 in combinazione con metalli, non metalli (tranne ossigeno) e altri alogeni in posizione inferiore nel gruppo.

L'ossidazione causa un aumento del numero di ossidazione, mentre la riduzione causa una diminuzione del numero di ossidazione. L'agente ossidante acquista elettroni quindi si riduce. L'agente riducente perde elettroni quindi si ossida.

Esempio. Alcuni esempi di reazioni redox sono le reazioni di combinazione $X+Y \rightarrow Z$, decomposizione $Z \rightarrow X+Y$, di scambio (o spostamento; doppio $AB+CD \rightarrow AC+BD$ o semplice $X+YZ \rightarrow XZ+Y$) e di combustione.

Serie di attività dei metalli. Ogni metallo ha un potere riducente, quindi una tendenza ad ossidarsi.

Bilanciamento. Attraverso il metodo dei numeri di ossidazione

- Assegnare il numero di ossidazione a tutti gli elementi.
- Identificare la specie ossidata e la specie ridotta.
- Calcolare il numero di elettroni ceduti nell'ossidazione e acquistati nella riduzione.
- Moltiplicare uno di questi numeri per fattori appropriati per far sì che il numero di elettroni ceduti uguale al numero di elettroni acquistati.
- Completare il bilanciamento per esame diretto, aggiungendo gli stati di aggregazione.

Tuttavia, tale metodo non funziona sempre, soprattutto per le reazioni più complesse. Si utilizza il metodo delle semireazioni. Il metodo delle semireazioni divide la reazione di ossidoriduzione completa in due semireazioni. Questo metodo rappresenta la separazione fisica delle due semireazioni in una cella elettrochimica. Tale metodo rende più facile bilanciare le reazioni che avvengono in soluzione acida o basica. Quindi:

- Si divide lo scheletro della reazione in due semireazioni, ognuna delle quali contiene la forma ossidata e ridotta di un delle specie.
- Bilanciare le semireazioni.
- Se necessario, moltiplicare una o entrambe le semireazioni per un numero intero per rendere il numero di elettroni acquistati nella riduzione uguale al numero di elettroni ceduti nell'ossidazione.
- Si sommano le due semireazioni bilanciate e indicare gli stati di aggregazione.
- Eventualmente, si verifica che tutti gli atomi e le carica siano bilanciate.

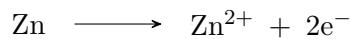
Per bilanciare le semireazioni bisogna:

- Bilanciare gli atomi dell'elemento che viene ossidato o ridotto.
- Bilanciare il numero di ossidazione aggiungendo elettroni. Per la semireazione di riduzione bisogna aggiungere il numero opportuno di elettroni a sinistra, per l'ossidazione bisogna aggiungere elettroni a destra.
- Bilanciare la carica aggiungendo ioni H^+ nel caso di soluzioni acide e ioni OH^- in caso di soluzioni basiche.
- Bilanciare l'idrogeno aggiungendo una molecola di acqua.
- Controllare che l'ossigeno sia bilanciato.

Esempio.



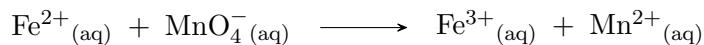
Si separa in ossidazione:



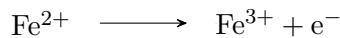
Riduzione:



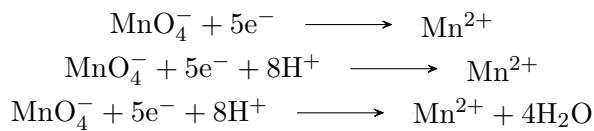
Un altro esempio.



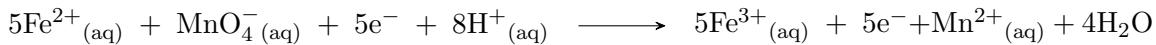
Si divide in due semireazioni. Ossidazione:



Riduzione:



Bisogna, quindi, combinare le due reazioni. Si uguaglia il numero di elettroni moltiplicando per 5 la reazione di ossidazione. Pertanto, si sommano le due reazioni:

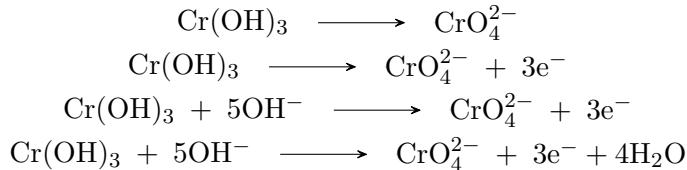


Come ultima verifica si può controllare la quantità di atomi di ciascuna specie e la carica.

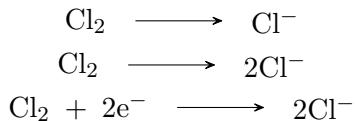
Esempio in soluzione basica.



Ossidazione:



Riduzione:



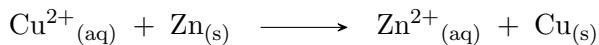
Si moltiplica l'ossidazione per 2 e la riduzione per 3. Poi si combinano:



20 Elettrochimica.

L'elettrochimica studia l'interconversione di energia elettrica ed energia chimica. Una cella voltagica usa una reazione redox spontanea ($\Delta G < 0$) per produrre energia elettrica: il sistema compie lavoro sull'ambiente. Una cella elettrolitica usa energia elettrica per far avvenire una reazione non spontanea ($\Delta G > 0$): l'ambiente compie lavoro sul sistema. Entrambi i tipi di celle sono costituiti da due elettrodi posti in una soluzione elettrolitica. L'anodo è l'elettrodo a cui avviene l'ossidazione. Il catodo è l'elettrodo a cui avviene la riduzione.

Una barretta di zinco metallico in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} reagisce spontaneamente:



Il ponte salino completa il circuito elettrico e permette il flusso degli ioni tra i due semielementi. Per ossidazione dello zinco all'anodo, si formano ioni Zn^{2+} che passano in soluzione. Gli ioni Cu^{2+} abbandonano la soluzione per essere ridotti al catodo. Il ponte salino mantiene l'elettroneutralità delle soluzioni permettendo il passaggio di ioni negativi che bilanciano l'eccesso di ioni Zn^{2+} all'anodo e di ioni positivi che bilanciano il difetto di ioni Cu^{2+} al catodo. Un ponte salino contiene cationi e anioni non reattivi, spesso K^+ e NO_3^- , disciolti in un gel.

Funzionamento di una cella voltaica. L'ossidazione, cioè la perdita di elettroni, avviene all'anodo, che è dunque la sorgente di elettroni. La massa di zinco all'anodo diminuisce nel tempo, man mano che aumenta la concentrazione del catione nella soluzione elettrolitica.

La riduzione, cioè l'acquisto di elettroni, avviene al catodo, dove gli elettroni vengono utilizzati. La concentrazione dello ione in tale semicella diminuisce nel tempo e la massa del catodo aumenta.

Elettrodi attivi e inerti. Un elettrodo attivo è un componente attivo del semielemento e partecipa alla reazione complessiva. Un elettrodo inerte fornisce una superficie alla reazione, conduce elettroni entro e fuori la cella, ma non prende parte attivamente alla reazione. Per molte reazioni redox non esistono reagenti o prodotti che possano funzionare da elettrodi e vengono utilizzati elettrodi inerti. Gli elettrodi inerti più comuni sono barrette di grafite o platino: conducono elettroni entro e fuori la cella, ma non prendono parte alle semireazioni.

Nella cella voltaica l'anodo è il polo negativo e il catodo è il polo positivo.

Un esempio è:



Rappresentazione cella voltaica. I componenti di ogni semielemento vengono scritti nello stesso ordine con cui vengono scritti nelle semireazioni. I componenti del compartimento anodico vengono scritti a sinistra. Quelli del compartimento catodico vengono scritti a destra. Una linea verticale rappresenta una separazione di fase tra i componenti di un semielemento. Una doppia linea verticali indica la separazione fisica tra i due semielementi. [rivedi]



Se necessario, si scrivono tra parentesi le concentrazioni dei componenti in soluzione (se le concentrazioni non sono indicate si assume che siano 1 M).

Potenziale di cella. Una cella voltaica converte l'energia libera ΔG di una reazione redox spontanea in energia cinetica degli elettroni. Il potenziale di una cella (differenza di potenziale, forza elettromotrice, ΔE) di una cella voltaica dipende dalla differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi.

Il potenziale standard di cella ΔE^0 è il potenziale misurato ad una determinata temperatura (generalmente 298 K), senza flusso di corrente e in cui tutti i componenti sono nel loro stato standard.

Il potenziale elettrodico standard, E^0 è il potenziale associato ad una data semireazione (compartimento elettrodico) quando tutti i componenti sono nel loro stato

standard. Per convenzione, tutti i potenziali elettrodici standard si riferiscono alle semireazioni scritte come riduzioni. Il potenziale standard di cella dipende dalla diversa capacità dei due elettrodi di agire come agenti riducenti. Infatti vale:

$$\Delta E^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0$$

I potenziali di semicella non sono valori assoluti, ma valori relativi a quelli di uno standard. Il valore del potenziale elettrodico standard della semicella standard di idrogeno viene definito come zero. Questo elettrodo standard è costituito da un elettrodo di platino su cui gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di un'atmosfera immerso in una soluzione 1 M di un acido forte.



I potenziali elettrodici standard su riferiscono alle semireazioni nel verso della riduzione. I valori di E^0 rappresentano, perciò, la capacità di una specie di agire come agente ossidante. Più positivo è il valore di E^0 , più facilmente il reagente agisce come agente ossidante. Più negativo è il valore di E^0 , più facilmente il prodotto agisce come agente riducente.

Energia libera e lavoro elettrico. Per una reazione redox spontanea si ha $\Delta < 0$ e $\Delta E_{\text{cella}} > 0$. La formula che li lega è

$$\Delta G = -nFE_{\text{cella}} \quad (21)$$

Dove n è il numero di moli di elettroni trasferiti, $F = 9.65 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{V}\cdot\text{mol}}$ è la costante di Faraday.

In condizioni standard si ha $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ e

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \implies \Delta E^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{T} \ln K, \quad T = 298.15 \text{ K} \quad (22)$$

Dove R è la costante dei gas, T è la temperatura in kelvin e K è la costante di equilibrio. Le relazioni che legano ΔG^0 , ΔE^0 e K si ha:

$$\Delta G^0 = -nf\Delta E^0 = -RT \ln K \quad \text{e} \quad \Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (23)$$

In condizioni qualunque (non standard) si ha l'equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (24)$$

Dove Q è il quoziente di reazione. Infatti:

- Quando $Q < 1$, si ha [reagenti] > [prodotti], $\ln Q < 0$, $\Delta > \Delta E^0$.
- Quando $Q = 1$, si ha [reagenti] = [prodotti], $\ln Q = 0$, $\Delta = \Delta E^0$.
- Quando $Q > 1$, si ha [reagenti] < [prodotti], $\ln Q > 0$, $\Delta < \Delta E^0$.

Cella a concentrazione. [rivedi] Una cella a concentrazione utilizza la tendenza spontanea al mescolamento di due soluzioni a concentrazione diversa per produrre energia elettrica.

Le semireazioni sono uguali nei due semielementi, ma la concentrazione dell'elettrolita è diversa: Cu^{2+} a 1 M \rightarrow Cu^{2+} a 0.1 M. Finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse, il potenziale di cella è positivo e la cella può compiere lavoro.

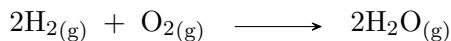
Batterie. Una betteria è un insieme di celle galvaniche in serie ($+/-/+$ e così via) in modo che le loro differenze di potenziale si possano sommare. Una batteria primaria non può essere ricaricata ed è scarica quando i componenti hanno raggiunto le concentrazoini di equilibrio. Una batteria secondaria è ricaricabile. Può essere ricaricata fornendo energia elettrica per invertire la reazione di cella e riformare i reagenti.

Batteria Litio-ione. cobalto?? [rivedi] La batteria litio-ione ha un costo relativamente elevato e l'infiammabilità dei solventi organici.



Cella a combustibile. In una cella a combustibile, o batteria a flusso, i reagenti (solitamente combustibile ed ossigeno) entrano nella cella ed i prodotti ne escono, generando elettricità attraverso l'ossidazione controllata del combustibile. Le reazioni che avvengono nelle celle a combustibile hanno velocità molto inferiori a quelle che avvengoon nelle altre batterie e, pertanto, è necessario un catalizzatore elettrodico per diminuire l'energia di attivazione.

Un esempio è la cella a combustibile a idrogeno:



Celle elettrolitiche. Una cella elettrolitica usa energia elettrica da una sorgente esterna per far avvenire una reazione redox non spontanea. Ad esempio:



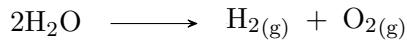
Si ha $\Delta E^0 = -0.48$ V e $\Delta G^0 = 93$ kJ. Come in una cella voltaica, l'ossidazione avviene all'anodo e la riduzione avviene al catodo. Una sorgente esterna fornisce elettroni al catodo che è negativo, e li rimuova dall'anodo che è positivo. Gli elettroni fluiscano dal catodo all'anodo.

Elettrolisi. L'elettrolisi è la scissione di una sostanza per effetto dell'energia elettrica. Durante l'elettrolisi di un sale fuso puro, si ha la riduzione del catione e l'ossidazione dell'anione. Durante l'elettrolisi di una miscela di sali fusi:

- La specie che si ossida più facilmente (agente riducente più forte) reagisce all'anodo.
- La specie che si riduce più facilmente (agente ossidante più forte) reagisce il catodo.

Non si usano soluzioni acquose perché si potrebbe ossidare e ridurre l'acqua stessa.

Si può applicare l'elettrolisi all'acqua stessa:



Stechimetria dell'elettrolisi. La legge di Faraday dell'elettrolisi afferma che la quantità di sostanza prodotta ad ogni elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica passata attraverso la cella. La corrente che attraversa la cella è la quantità di carica per unità di tempo. Si misura in ampere: $Q = I \cdot t$, con Q carica, I corrente e t tempo.