

# CHIMICA GENERALE

## • Principio di Indeterminazione di Heisenberg

Nel 1927 il chimico-fisico Heisenberg elaborò un principio che affermava:

“È impossibile determinare esattamente, a un dato istante, la posizione di una particella avente massa dell’ordine di grandezza dell’elettrone”

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

In cui:

$\Delta x$  esprime l’incertezza nel determinare la posizione

$\Delta q$  esprime l’incertezza nel determinare la quantità di moto

Il prodotto tra i due è maggiore o uguale al valore della costante di Plank divisa per quattro pi greco

Notiamo che la legge ha valore solo per masse microscopiche, mentre per masse grandi questa rispetterà le leggi della meccanica classica; infatti esprimendo la quantità di moto come prodotto tra massa e velocità, si ottiene che:

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

## • Modello atomico di Schrodinger

I risultati delle ricerche intraprese da Heisenberg e De Broglie gettarono le basi per la formulazione di un nuovo modello atomico, basato su un modello quantistico, ossia quello elaborato da Schrodinger.

Il modello fu definito “ondulatorio” per cui non si avevano più delle orbite (come in Bohr), ma gli elettroni si trovavano su onde bidimensionali che portavano un determinato valore di energia.

In particolare, intorno all’atomo si ipotizza una nuvola elettronica, nella quale si ha un certo numero di regioni nelle quali è possibile trovare un elettrone.

Questa probabilità è possibile determinarla attraverso un’equazione, ossia l’equazione di Schrodinger:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} + V\psi$$

Parametri e costanti:

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  (costante di Plank ridotta o Costante di Dirac)

$V$  = Energia potenziale dell'elettrone

$E$  = Energia totale dell'elettrone

$m$  = massa dell'elettrone

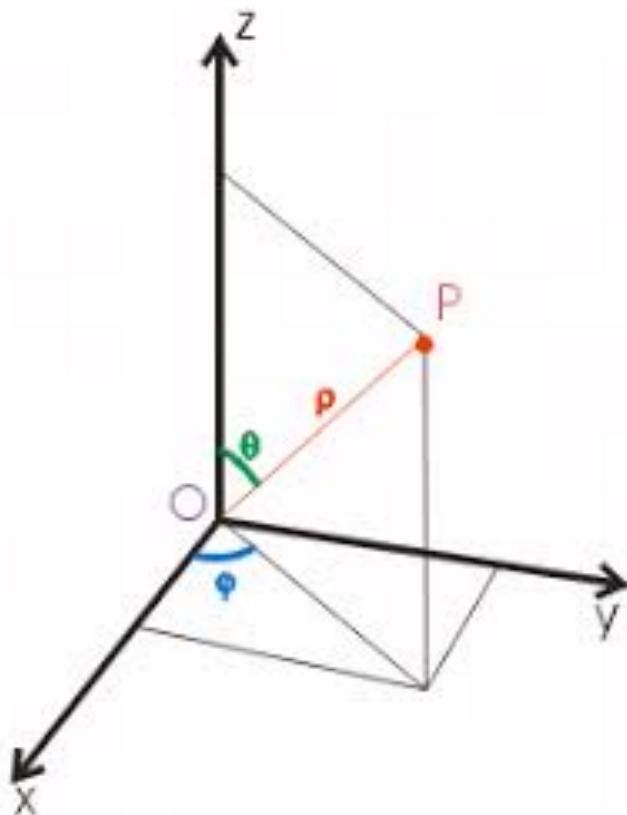
$\psi$  = Funzioni che esprimono i possibili stati energetici dell'elettrone (orbitali)

Le soluzioni dell'equazione sono funzioni d'onda, il cui quadrato rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto di coordinate  $(x, y, z)$ .

Se si moltiplica questa funzione per un determinato volume infinitesimo  $(dV)$ , avente centro  $C = (x, y, z)$ , si ottiene

$\psi^2 dV = \text{Densità di probabilità di trovare l'elettrone in un determinato volume infinitesimo } dV \text{ avemte } C (x, y, z)$

Esiste un altro modo di esprimere le soluzioni, ossia con la forma polare, con variabili  $(r, \theta, \phi)$



## • Orbitali e funzioni d'onda

### FUNZIONE D'ONDA IN FORMA POLARE

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{(r)} \cdot Y_{(\theta, \phi)}$$

Dove la funzione d'onda risulta il prodotto tra due funzioni, una radiale e una angolare.

A ciascuna funzione d'onda sono associati, principalmente tre numeri quantici, che esprimono le proprietà della funzione:

- n (numero quantico principale) = distanza dal nucleo (raggio di Bohr), per la quale l'energia dell'elettrone assume un certo valore.

È proporzionale al totale dei numeri quantici, quindi:

- n minimo = 1
- n massimo =  $\infty = 0$  (perché la distanza dal nucleo diventerebbe troppo grande e quindi l'elettrone non risentirebbe più delle forze attrattive nucleari)
- l (numero quantico secondario o momento angolare orbitale) = assume valori interi positivi da 1 a (n-1). È in relazione con energia e forma della regione di spazio occupata dall'elettrone, ossia determina la geometria dell'orbitale.

È chiamato anche momento angolare orbitale perché il quadrato del momento angolare si trova con la formula:

$$L^2 = l(l - 1) \frac{h^2}{4\pi^2}$$

- m (numero quantico magnetico) = m assume valori interi (appartiene a Z) compresi tra -l e l, incluso lo zero. Influenza gli orientamenti spaziali delle superfici limitanti le regioni di spazio a maggiore probabilità di trovare l'elettrone.

La somma dei tre numeri quantici da il numero totale degli orbitali, inoltre ad ogni orbitale vengono associati tre numeri quantici che lo identificano.

Nella tabella seguente vengono mostrate le funzioni d'onda radiali e angolari in funzione dei terzetti di numeri quantici.

## Espressioni delle funzioni d'onda per l'atomo di idrogeno

$n$	$l$	$m_l$	$R_{nl}(r)$	$\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$	Simbolo dell'orbitale
1	0	0	$2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	$\left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$	1s
2	0	0	$\left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$	$\left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$	2s
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$	$2p_z$
2	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\begin{cases} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi (*) \\ \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi (*) \end{cases}$	$2p_x$ $2p_y$
3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$	$\left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$	3s
3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$	$\left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$	$3p_z$
3	1	$\pm 1$	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left( 6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0}$	$\begin{cases} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi (*) \\ \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi (*) \end{cases}$	$3p_x$ $3p_y$
3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{4} \left( \frac{5}{\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$3d_{z^2}$
3	2	$\pm 1$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\begin{cases} \left( \frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi (*) \\ \left( \frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi (*) \end{cases}$	$3d_{xz}$ $3d_{yz}$
3	2	$\pm 2$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\begin{cases} \frac{1}{4} \left( \frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi (*) \\ \frac{1}{4} \left( \frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi (*) \end{cases}$	$3d_{x^2-y^2}$ $3d_{xy}$

### • GRAFICI DI PROBABILITÀ:

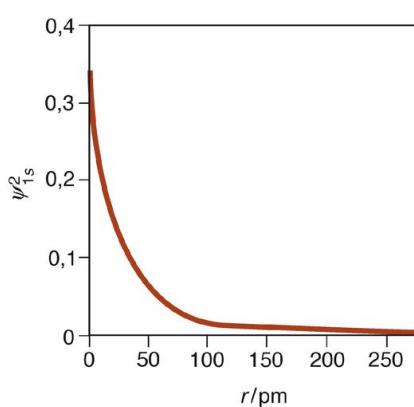
Esempio:

Osservo l'orbitale che corrisponde alla terna  $(1, 0, 0)$ , ossia l'orbitale 1s; questo ha equazione d'onda quadrata  $\psi^2 = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3}$

Noto che l'equazione dipende solamente da  $r$ , quindi vado a considerare un volume infinitesimo sferico  $dV = \frac{4}{3}\pi \cdot (r + dr)^3$

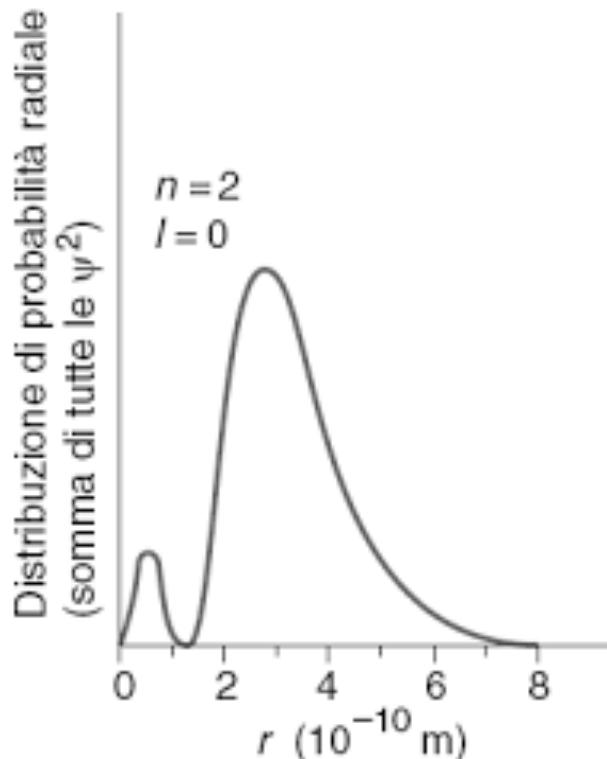
Inoltre è possibile costruire il grafico che esprime la densità di probabilità in funzione del raggio:

orbitale 1s



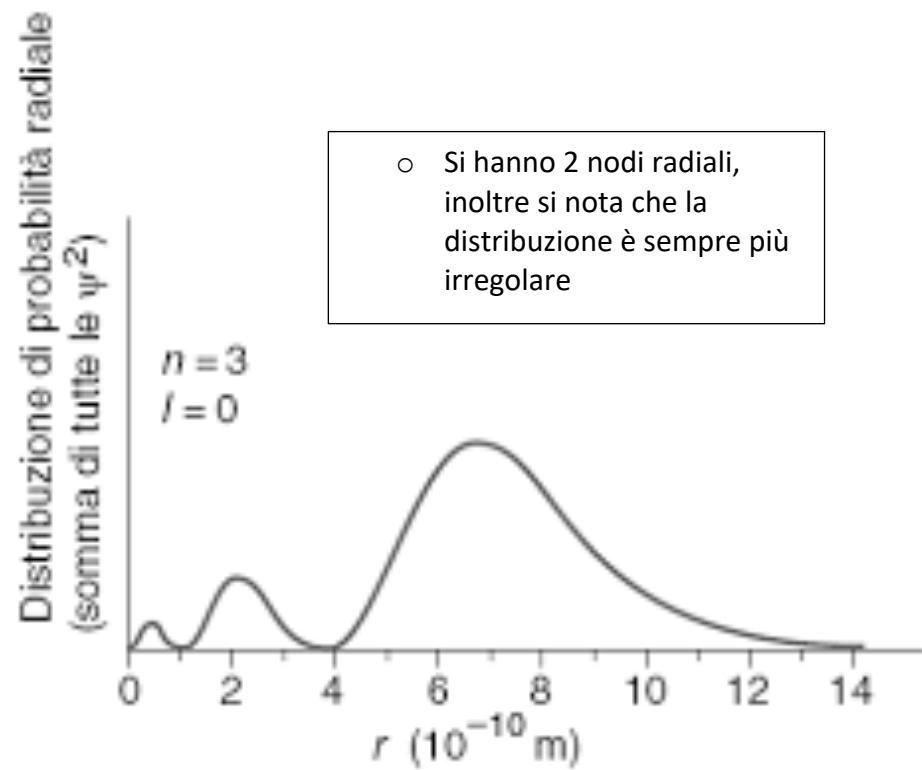
- Funzione esponenziale decrescente
- Minore è  $r$ , maggiore è la probabilità
- La probabilità massima si trova in prossimità del nucleo

Esempio: orbitale  $2s (2, 0, 0)$



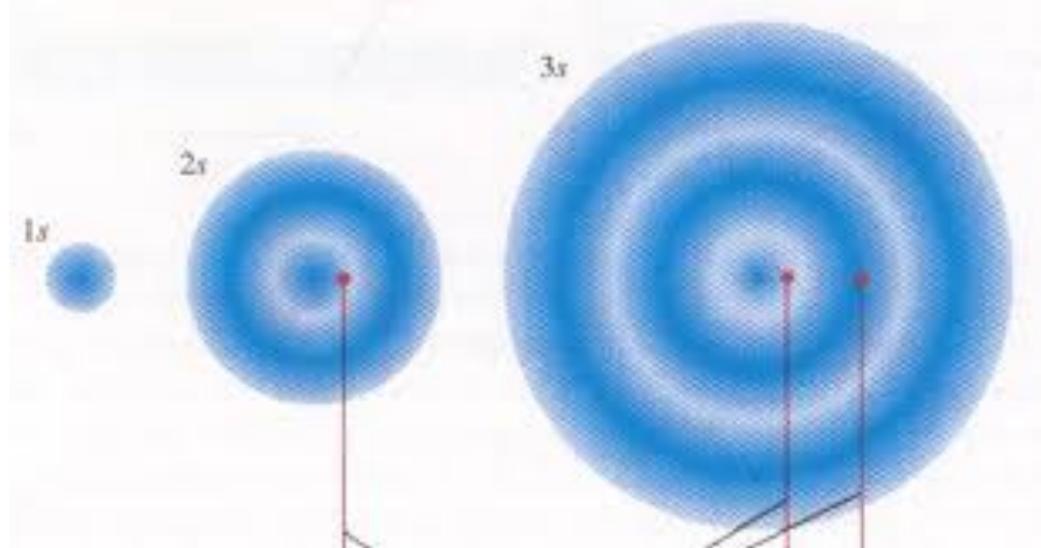
- Nodo radiale = punto in cui la funzione si annulla, ossia si ha una probabilità nulla di trovare l'elettrone (in corrispondenza con a zero, ossia il raggio di Bohr)
- Si hanno due picchi di probabilità

Esempio: orbitale  $3s (3, 0, 0)$



- Si hanno 2 nodi radiali, inoltre si nota che la distribuzione è sempre più irregolare

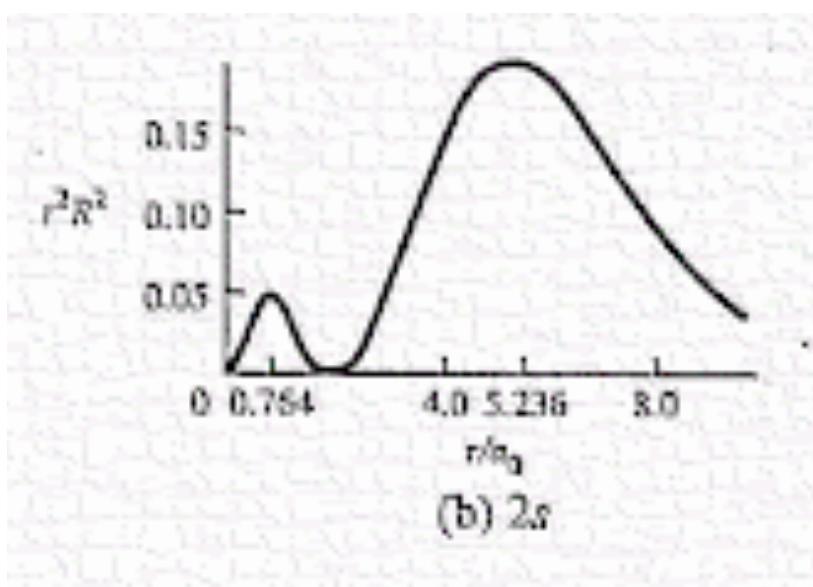
- GRAFICO CON ISOSUPERFICI (Ossia sezioni di un volume in cui ogni punto rappresenta un valore della funzione d'onda)



- Zone scure: densità di probabilità positiva
- Linee bianche: nodi radiali
- Linee blu: Zone di massima densità di probabilità

- GRAFICO DI PROBABILITÀ RADIALE

Esempio: 2s



- La probabilità radiale è massima vicino al nucleo.
- La probabilità radiale dipende da:
  - Grandezza della sfera (più vicino al nucleo più piccola è la probabilità)
  - Vicinanza al nucleo
  - Distribuzione radiale di probabilità

$$P(r) = \psi^2 \cdot 4\pi r^2$$

Nota bene: All'aumentare del numero quantico principale, il raggio con probabilità massima aumenta e il raggio contenente il 90% delle densità di probabilità aumenta

- ORBITALI DI TIPO P

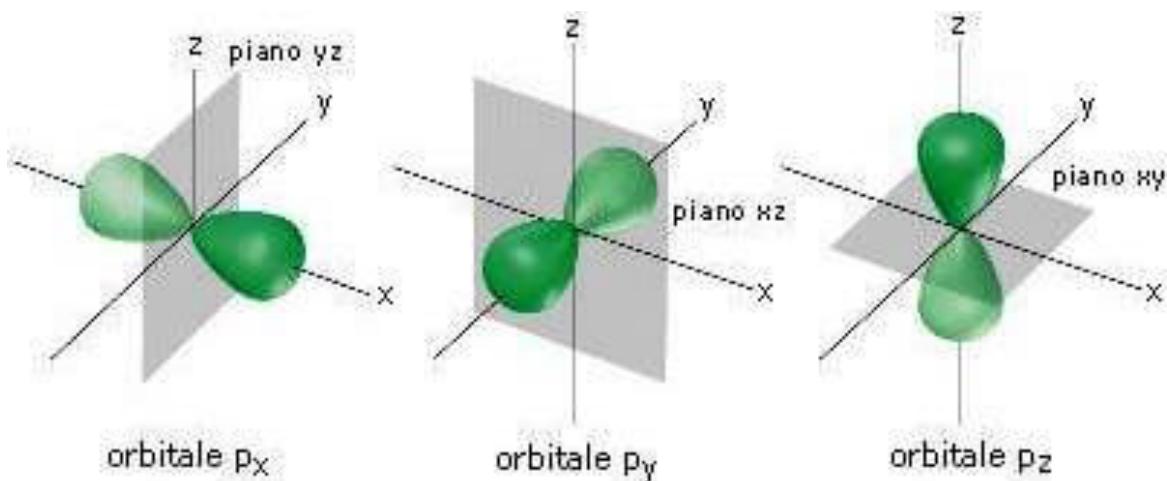
Gli orbitali di tipo p, sono identificati dalla coppia di numeri quantici:

$$l = 1$$

$$m = -1, 0, 1$$

- Non hanno più simmetria sferica, ma ha una geometria composta due lobi, separati da un piano nodale.
- Per ogni orbitale p, si identificano tre orientazioni, ossia:
  1.  $P(x)$ , con piano nodale  $yz$
  2.  $P(y)$ , con piano nodale  $xz$
  3.  $P(z)$ , con piano nodale  $xy$
- Si osserva che l'ampiezza dell'orbitale è direttamente proporzionale al coseno dell'angolo  $\theta$ , quindi la massima ampiezza si ha per  $\theta = 0 + k\pi$
- La geometria si presenta come due sfere tangenti (più o meno deformate)
- L'equazione d'onda è descritta dal prodotto di due funzioni, una radiale e una angolare (o polare), perciò si avrà che la densità di probabilità non dipenderà più solamente dal raggio (e da ciò ne deriva che non si ha più un rapporto di proporzionalità ben definito)

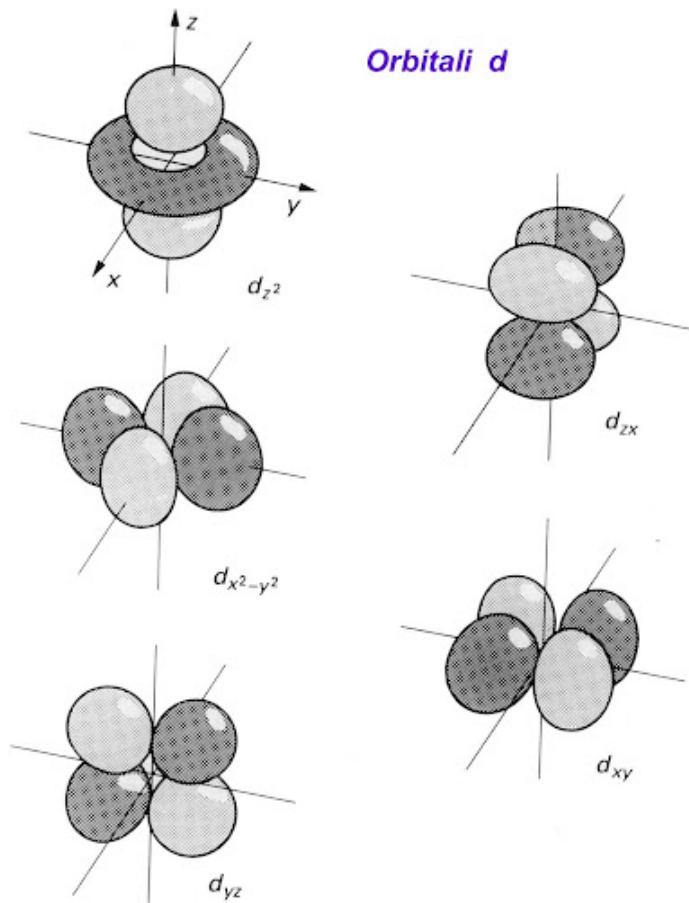
$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$



Se osserviamo le isosuperfici, confrontandole con quelle degli orbitali s, si osserva che se  $r$  tende a zero, si ha una probabilità nulla di trovare l'elettrone.

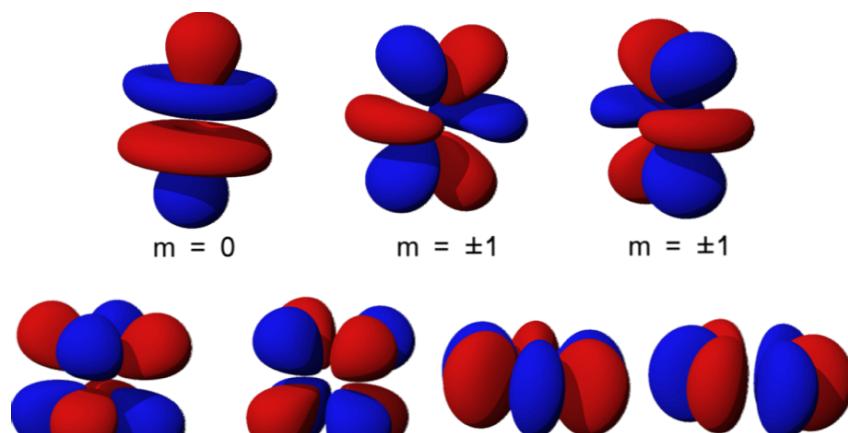
- ORBITALI DI TIPO D

Si hanno per numero quantico secondario uguale a 2, di conseguenza le possibili orientazioni saranno 5 (-2, -1, 0, 1, 2). La geometria si presenta così:



- ORBITALI DI TIPO F

Gli orbitali di tipo f sono identificati da numero quantico secondario uguale a 3, e perciò le possibili orientazioni saranno 7. La geometria dell'orbitale è la seguente:



- ANDAMENTO DELLA DIMENSIONE E DELLA DENSITÀ DI PROBABILITÀ IN FUNZIONE DEL NUMERO QUANTICO PRINCIPALE: È rappresentata dalla distanza media dell'elettrone dal nucleo per un orbitale (monoelettronico) ed è descritta dalla legge:

$$\overline{r_{n,l}} = \frac{n^2 a_0}{Z} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]$$

- NUMERO QUANTICO DI SPIN

Gli elettroni si comportano come se ruotassero intorno ad un asse passante per il loro centro e a tal proposito si identificano due sensi di rotazione, chiamati spin:

- 1) Spin Su ( $m_s = \frac{1}{2}$ )
- 2) Spin Giù ( $m_s = -\frac{1}{2}$ )

Queste rotazioni generano forze magnetiche, che interagiscono tra di loro (e permettono all'elettrone di orbitare senza perdere energia, ossia di rimanere sempre sulla stessa traiettoria). Tali forze saranno attrattivi per elettroni di spin opposto e compensano perciò la forza repulsiva di Coulomb. Ciò consente a due elettroni di stare su uno stesso orbitale.

- NUMERO MASSIMO DI ORBITALI

Il numero massimo di orbitali per un valore di n è  $n^2$ . Gli orbitali con stesso numero quantico principale, sono isoenergetici e perciò sono identificati da:

- K (n = 1), al quale corrisponde solo l'orbitale 1s
- L (n = 2), al quale corrispondono 2s e 2p
- M (n = 3), al quale corrispondono gli orbitali 3s, 3p e 3d
- N (n = 4), al quale corrispondono 4s, 4p, 4d e 4f

Per l'atomo di H e gli idrogenoidi, si identificano particolari livelli energetici.

Orbitali appartenenti allo stesso strato energetico (con stesso n) si dicono degeneri.

- SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE DI SCHRODINGER

Si osservò che per l'atomo di H e gli idrogenoidi, l'equazione ammetteva soluzioni precise, poiché monoelettronici, mentre per il resto si hanno soluzioni approssimative, che furono calcolate da Hartree e Fok.

Questi partirono dall'atomo di elio, disegnando funzioni d'onda che dipendessero da entrambi gli elettroni, ossia da 6 coordinate, e osservarono che per gli atomi polielettronici:

- 1) Superfici limite degli orbitali sono più contratte perché più vicine al nucleo.
- 2) Maggiore era il numero atomico ( $Z$ ), maggiore era l'attrazione nucleare, perciò si ha un abbassamento del livello energetico complessivo degli orbitali.

Esempio:

Hartree osservò l'atomo di Argon e costruì il grafico di probabilità, relazionandolo ad un grafico di densità di carica. Si osservò che in corrispondenza di  $n = (1, 2, 3)$  si avevano picchi di carica e picchi di probabilità.

Si osservò inoltre che la carica degli orbitali s e p, sono diverse. In particolare si ha un maggior numero di elettroni negli orbitali p rispetto agli s, perciò risultava che gli orbitali p fossero più negativi in termini di carica.

- CARICA NUCLEARE EFFICACE (Per atomi polielettronici)

Ogni potenziale energetico di ciascun guscio elettronico s, è assumibile come potenziale coulombiano. Perciò la carica atomica non è  $Z \cdot e$ , ma una carica efficace, che tiene conto dell'effetto di schermaggio degli elettroni (ossia di repulsione) dei gusci elettronici sottostanti.

$$Z_{eff} = Z - \sigma \text{ (costante di schermo degli elettroni)}$$

$Z$  = numero complessivo di protoni (numero atomico)

La costante di schermo si calcola facilmente con le regole di Slater:

- 1) Ciascun elettrone di valenza che si trova in un orbitale ns, np, nd, nf, vale 0.35 volte il numero di elettroni
- 2) Ciascun elettrone di valore energetico (n-1), vale 0.85
- 3) Ciascun elettrone di valore energetico (n-2), vale 1

Esempio:

- Calcolo della costante di schermo per un elettrone dell'orbitale 4s dell'atomo di calcio: il calcio ha  $Z = 20$  e configurazione elettronica:



La costante di schermo è pertanto  $S = 1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 10 \times 1,00 = 17,15$

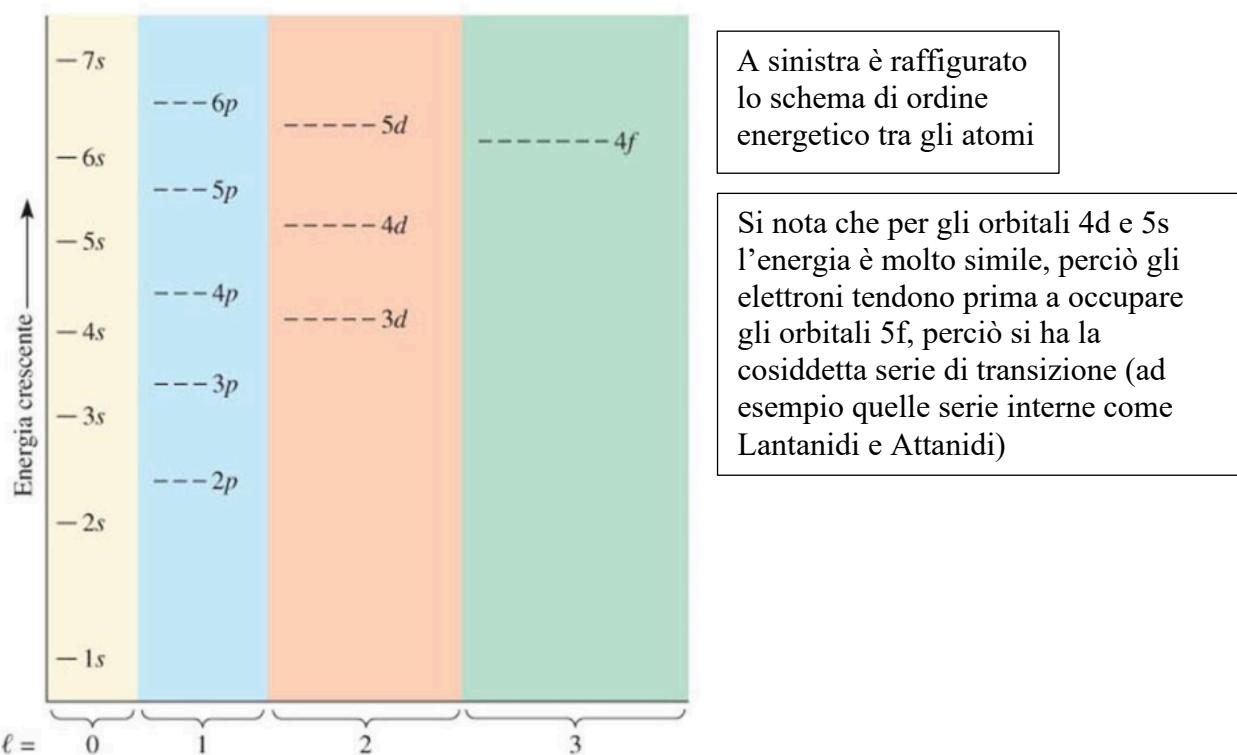
La carica efficace è quindi  $Z^* = Z - S = 2,85$

## • CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

Per fare la configurazione elettronica di un elemento o atomo, occorre ricorrere a due principi:

- 1) Il principio di esclusione di Pauli secondo il quale gli elettroni di un atomo non possono essere caratterizzati dagli stessi numeri quantici, pertanto ogni orbitale può accogliere al massimo 2 elettroni con spin antiparalleli.
- 2) Il principio della massima molteplicità di Hund secondo il quale gli elettroni tendono a collocarsi con spin paralleli nel massimo di orbitali disponibili piuttosto che disporsi a 2 a 2 nel minimo numero di orbitali, il motivo è dovuto alla repulsione elettrostatica che rende la 1<sup>a</sup> configurazione fattibile con energia minore. Questo naturalmente ha senso laddove si è in presenza di orbitali degeneri cioè con lo stesso livello energetico.

Inoltre si segue la cosiddetta regola di Aufbau, ossia si inserisce uno ad uno gli elettroni negli orbitali in ordine di E crescente, si costituisce così un sistema di minima energia chiamato **stato fondamentale dell'atomo**.



Si definiscono inoltre, in base alla configurazione elettronica, due proprietà:

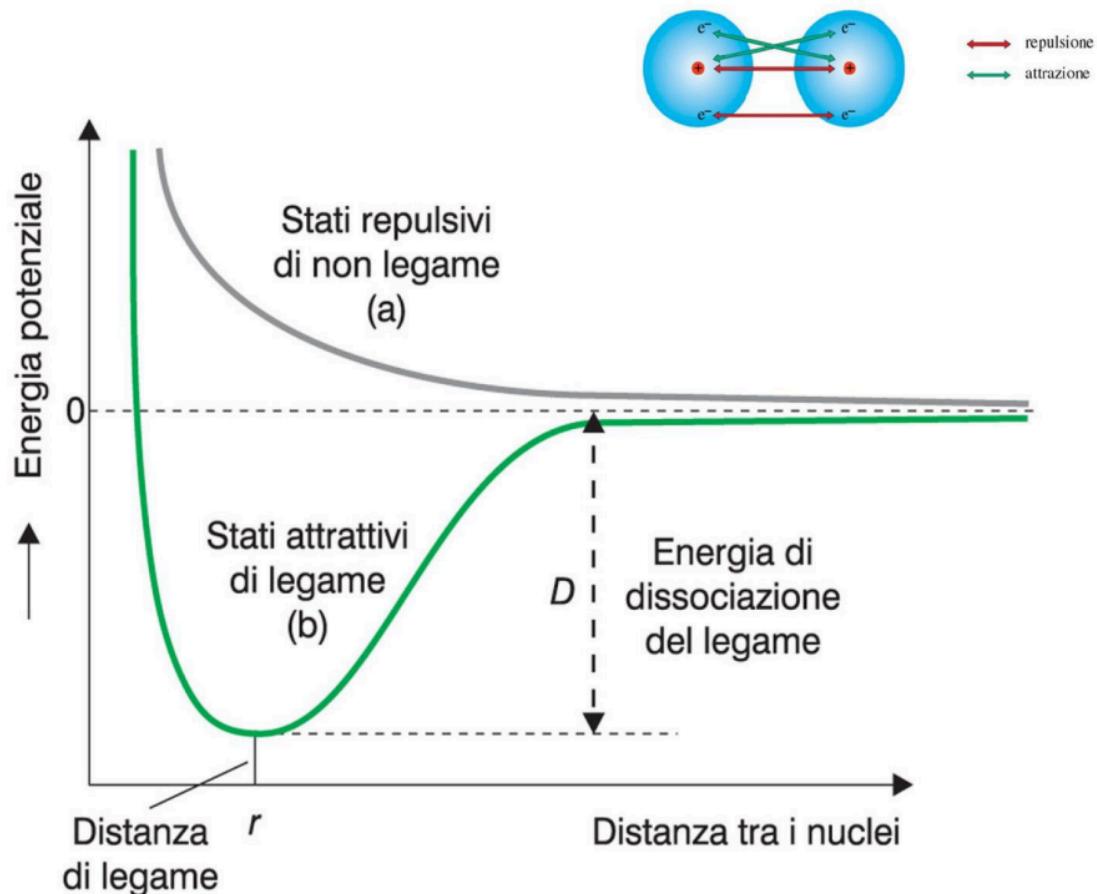
**Paramagnetica:** Quando si ha la presenza di elettroni disaccoppiati e quindi la molecola o l'atomo risente di un campo magnetico esterno (dato che gli spin ne generano uno proprio)

**Diamagnetico:** Quando tutti gli elettroni sono accoppiati (risente molto poco dei campi magnetici esterni)

## LEGAMI CHIMICI

### - LUNGHEZZA DI LEGAME ED ENERGIA

**La lunghezza di legame** è definita come la distanza dei nuclei di due atomi legati tra loro ed è generalmente espressa in Armstrong ( $\text{\AA}$ ) e corrisponde alla distanza in cui l'energia potenziale è minima



Nel grafico si osserva che nello stato di non legame sono le forze repulsive a prevalere (dato che l'energia potenziale non raggiunge un valore inferiore a zero). Nello stato di legame invece si raggiunge una certa distanza  $r$  in cui l'energia potenziale del sistema raggiunge il suo minimo; durante la fase di legame si ha perciò una differenza negativa di energia potenziale (Legame). Durante la dissociazione la funzione cresce

nuovamente all'aumentare di  $r$  fino a raggiungere lo zero; la differenza tra il valore minimo di energia potenziale e lo zero è definita come energia di dissociazione.

### - ORDINE DI LEGAME

L'ordine di legame di una molecola è il numero di coppie di elettroni condivise fra due atomi ed è la misura della quantità di densità elettronica tra i nuclei dei due atomi. In relazione a quanto detto prima, la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine, mentre l'energia aumenta.

Legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame (kJ/mol)
C—C	154	348
C=C	134	615
C≡C	120	812

### - TIPI DI LEGAMI

I legami tra due atomi possono essere principalmente di tre tipi: **ionico, covalente e metallico**.

POSSIAMO RIASSUMERE COSÌ I TRE PRINCIPALI TIPI DI LEGAME CHIMICO



Il legame ionico produce dei reticolati ionici, mentre quello metallico solidi metallici.

Il tipo di legame tra due atomi è individuabile grazie ad una particolare proprietà periodica, ossia l'elettronegatività.

## - ELETTRONEGATIVITÀ

È definita come la tendenza di un nucleo atomico ad attrarre elettroni di legame delle molecole; il concetto fu introdotto da Pauling nel 1932 che propose la scala di valori che ne porta il nome, basata su una formula ricavata sperimentalmente tramite i valori di entalpia di legame (energia liberata sotto forma di calore dalla formazione di un legame chimico)

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102\sqrt{\Delta}$$

Dove delta è definito come surplus energetico, o contributo ionico.

Se  $(\chi_A - \chi_B) < 0,4$  si parla di legame **covalente puro**

Se  $0,4 < (\chi_A - \chi_B) < 1,7$  si ha un **covalente polare** (ossia gli elettroni di legame sono spostati verso uno dei due atomi)

Se  $(\chi_A - \chi_B) > 1,7$  si ha un **legame ionico**

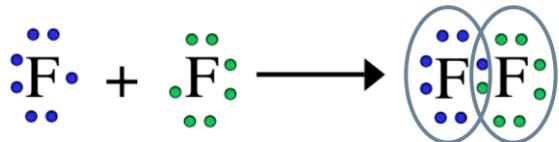
## - LEGAME COVALENTE

- 1) Covalente puro: si realizza tra atomi dello stesso elemento
- 2) Covalente polare: si realizza tra elementi diversi con differenza di elettronegatività compresa tra 0,4 e 1,7
- 3) Covalente dativo, in cui è un atomo che condivide un doppietto con un atomo detto accettore

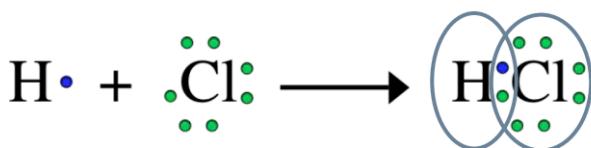
# STRUTTURE DI LEWIS

## Legami a coppie di elettroni - Strutture di Lewis

### Regola dell'ottetto

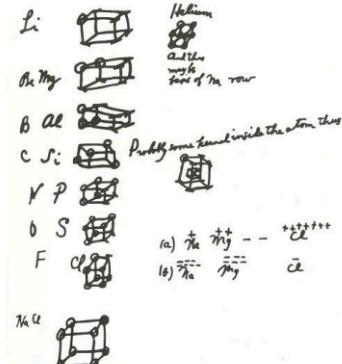


### Eccezione dell'H



Gilbert Newton Lewis (1875 –1946)  
chimico statunitense.

Ciascun elettrone di valenza in una molecola può essere visto come un elettrone di legame o un elettrone di un doppietto solitario



Pubblico dominio,  
<https://it.wikipedia.org/w/index.php?curid=2065007>

Le strutture di Lewis predicono il 90% delle configurazioni elettroniche delle molecole

## Procedura per disegnare una struttura di Lewis

1. Disegna una **struttura a scheletro**. H e F sono sempre atomi terminali. L'elemento con la più bassa energia di ionizzazione va nel mezzo (con alcune eccezioni).
2. Contare il numero totale di **elettroni di valenza**. Se c'è uno ione negativo, aggiungi il valore assoluto della carica totale al conteggio degli elettroni di valenza; se ione positivo, sottrarre.
3. Contare il **numero totale di e- necessari** per ciascun atomo per avere una guscio (shell) di valenza completa.
4. Sottrarre il numero nel passaggio 2 (elettroni di valenza) dal numero nella fase 3 (elettroni totali per i gusci completi). Il risultato è il **numero di elettroni di legame**.

- 5.** Assegna 2 elettroni a ciascun legame.
- 6.** Se rimangono elettroni di legame, crea dei **legami doppi o tripli**. In generale, i doppi legami si formano solo tra C, N, O e, in minor misura, S. I tripli legami sono generalmente limitati a C, N e O.
- 7.** Se gli elettroni di valenza rimangono, assegnali come **coppie solitarie**, dando ottetti a tutti gli altri eccetto l'idrogeno.
- 8.** Determina la **carica formale**.

Le strutture di Lewis condividono il numero totale di elettroni di valenza tra gli atomi in modo che ogni atomo raggiunga una configurazione di gas nobile.

### ESEMPIO: acido cianidrico (HCN)

1. Disegna la struttura dello scheletro. H e F sono sempre atomi terminali. L'elemento con la più bassa energia di ionizzazione va nel mezzo (con alcune eccezioni).



2. Contare il numero totale di e- di valenza. Se c'è uno ione negativo, aggiungi al valore della carica totale al conteggio degli elettroni di valenza; se uno ione positivo, sottrarre.

$$1 + 4 + 5 = 10$$

3. Calcola il numero totale di e- necessari per ciascun atomo per avere uno shell di valenza completo.

$$2 + 8 + 8 = 18$$

19

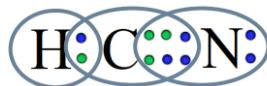
4. Sottrarre il numero nel passaggio 2 (elettroni di valenza) dal numero nella fase 3 (elettroni totali per i gusci completi). Il risultato è il numero di elettroni di legame.

$$18 - 10 = 8$$

5. Assegna 2 elettroni di legame a ciascun legame.

$$8/2 = 4 \text{ legami}$$

6. Se gli elettroni di legame rimangono, includere legami doppi o tripli.



7. Ci sono dei rimanenti elettroni di valenza? 2. Se gli elettroni di valenza rimangono, assegna come coppie solitarie, dando ottetti a tutti gli atomi tranne H.

8. Determina la carica formale ....la vediamo tra poco....

20

## Carica formale

La carica formale è una misura della misura in cui un atomo ha guadagnato o perso un elettrone nella formazione di un legame covalente.

Per assegnare modifiche formali, utilizzare la formula seguente.

$$FC = V - L - \frac{B}{2}$$

**V** ≡ numero di elettroni di valenza

**L** ≡ numero di elettroni isolati

**B** ≡ numero di elettroni di legame

Per una molecola elettronicamente neutra, la somma delle cariche formali dei singoli atomi deve essere **0**

Per una molecola con carica netta **-1** la somma delle cariche formali deve essere **-1** .....

24

## Carica formale

La carica formale è molto utile nel decidere tra le possibili strutture di Lewis. Le strutture con valori assoluti inferiori di FC sono le strutture più stabili (a energia inferiore).

La struttura più stabile è quella che presenta le minori cariche formali e per la quale le eventuale carica negativa è localizzata sull'atomo più elettronegativo.

*Esempio: CN<sup>-</sup>*



$$FC \text{ su C} = V - L - \left(\frac{1}{2}\right)B = \underline{\underline{4}} - \underline{\underline{2}} - \left(\frac{1}{2}\right) \underline{\underline{6}} = \underline{\underline{-1}}$$

$$FC \text{ su N} = V - L - \left(\frac{1}{2}\right)B = \underline{\underline{5}} - \underline{\underline{2}} - \left(\frac{1}{2}\right) \underline{\underline{6}} = \underline{\underline{0}}$$

$$\text{Somma FC} = \underline{\underline{-1}}$$

In generale, atomi più elettronegativi dovrebbero avere carica negativa

25

Nota: Carica Formale ≠ numero di ossidazione

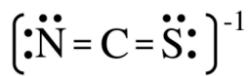
La carica formale è utile nel decidere tra le possibili strutture di Lewis.  
Le strutture con valori assoluti di FC bassi (0, 1) sono le **strutture più stabili** (a energia inferiore).

Ad esempio, consideriamo le tre possibili strutture per lo ione tiocianato,  $\text{CSN}^-$ .

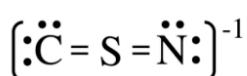
Le energie di ionizzazione in kJ/mol per C, S e N sono  $EI_{\text{C}} = 1090$ ,  $EI_{\text{S}} = 1000$ ,  $EI_{\text{N}} = 1400$ .

Basandoci solo su IE l'atomo centrale dovrebbe essere S.

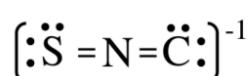
Struttura A



Struttura B



Struttura C



$$\text{FC}_{\text{N}} = \underline{\underline{5 - 4 - 2 = -1}} \quad \text{FC}_{\text{N}} = 5 - 4 - 2 = \underline{\underline{-1}} \quad \text{FC}_{\text{N}} = 5 - 0 - 4 = \underline{\underline{1}}$$

$$\text{FC}_{\text{C}} = \underline{\underline{4 - 0 - 4 = 0}} \quad \text{FC}_{\text{C}} = 4 - 4 - 2 = \underline{\underline{-2}} \quad \text{FC}_{\text{C}} = 4 - 4 - 2 = \underline{\underline{-2}}$$

$$\text{FC}_{\text{S}} = \underline{\underline{6 - 4 - 2 = 0}} \quad \text{FC}_{\text{S}} = 6 - 0 - 4 = \underline{\underline{2}} \quad \text{FC}_{\text{S}} = 6 - 4 - 2 = \underline{\underline{0}}$$

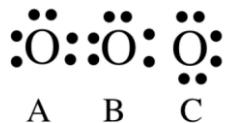
La struttura più stabile è la A (Elettronegatività: N 3.0 C 2.5 S 2.5)

## LA RISONANZA: QUANDO LE STRUTTURE DI LEWIS FALLISCONO

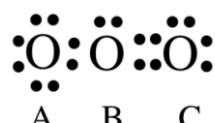
Per alcune molecole è necessaria più di una struttura di Lewis per descrivere correttamente la struttura elettronica della valenza della molecola.

Ad esempio, considera le possibili strutture di Lewis dell'ozono, O<sub>3</sub>.

Struttura A



Struttura B



1) struttura scheletrica

2) e- di valenza : 3 (6) = 18

3) e- per completare il guscio di valenza: 3 (8) = 24

4) e- di legame : 24 - 18 = 6

5) assegnare bonding e- 6/2 = 3 coppie di legame

6) e- rimanenti: 2 ci sarà un doppio legame

7) e- di valenza rimanenti (assegnati come coppie solitarie): 12

8) cariche formali:

Struttura A

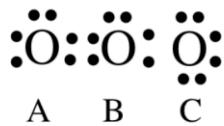
$$\begin{array}{r} \text{FCOA} = \underline{\underline{0}} \\ \text{FCOB} = \underline{\underline{+1}} \\ \text{FCOC} = \underline{\underline{-1}} \\ \text{FCOC} = \underline{\underline{0}} \end{array}$$

Struttura B

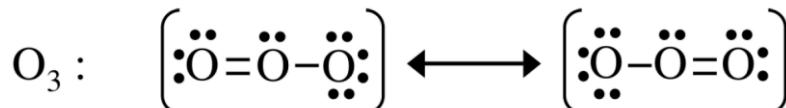
$$\begin{array}{r} \text{FCOA} = \underline{\underline{-1}} \\ \text{FCOB} = \underline{\underline{+1}} \\ \text{FCOC} = \underline{\underline{0}} \end{array}$$

27

Struttura A



Struttura B



### Ibrido di risonanza

Distanza di legame O-O in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1.49 Å

Distanza di legame O=O in O<sub>2</sub> = 1.21 Å

Distanza dei legami O-O in O<sub>3</sub> = 1.28 Å

La molecola NON è in rapida oscillazione tra due forme discrete.

Esiste un'unica forma per la molecola dell'ozono e la distanza di legame tra gli ossigeni è uguale ed intermedia tra quella caratteristica di un legame singolo e uno doppio tra due atomi di ossigeno.

Si utilizzano due strutture di Lewis (in questo caso) perché una sola è insufficiente a descrivere la struttura reale.

## Violazione della regola dell'ottetto

**Caso 1:** molecole con numero dispari di elettroni

**Caso 2:** molecole elettron-deficienti

**Caso 3:** espansione del guscio di valenza

### Caso 1: molecole con numero dispari di elettroni

Esempio:  $\text{CH}_3$



- 2)  $3(1) + 4 = \underline{7}$  elettroni di valenza
- 3)  $3(2) + 8 = \underline{14}$  elettroni necessari per l'ottetto
- 4)  $14 - 7 = \underline{7}$  elettroni di legame (dispari)

$\text{CH}_3$  è un **radicale** o **radicale libero**: un'entità molecolare **molto reattiva** avente vita media di norma brevissima, costituita da un atomo o una molecola formata da più atomi, che presenta un **elettrone spaiato**: tale elettrone rende il radicale estremamente reattivo, in grado di legarsi ad altri radicali o di sottrarre un elettrone ad altre molecole vicine

30

### Caso 2: molecole elettron-deficienti

Alcune molecole sono stabili con un ottetto incompleto.

Consideriamo  $\text{BF}_3$

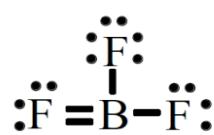
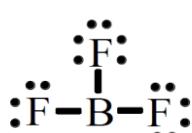
- 2)  $3 + 3(7) = \underline{24}$  elettroni di valenza
- 3)  $8 + 3(8) = \underline{32}$  elettroni necessari per l'ottetto
- 4)  $32 - 24 = \underline{8}$  e<sup>-</sup> di legame
- 5) assegnare due e<sup>-</sup> per legame.
- 6)  $8 - 6 = 2$  elettroni extra di legame
- 7)  $24 - 8 = 16$  elettroni spaiati
- 8) calcolare cariche formali:

$$\text{FC}_B = 3 - 0 - (\frac{1}{2})(8) = -1$$

$$\text{FC}_{FDB} = 7 - \underline{4} - (\frac{1}{2})(\underline{4}) = +1$$

$$\text{FC}_F = 7 - \underline{6} - (\frac{1}{2})(\underline{2}) = 0$$

Ma evidenze sperimentali mostrano che tutti e tre i legami B-F hanno la stessa lunghezza, quella di legame singolo:



$$\begin{aligned} \text{FC}_B &= 3 - 0 - (\frac{1}{2})(6) = 0 \\ \text{FC}_F &= 7 - 6 - (\frac{1}{2})(2) = 0 \end{aligned}$$

Le cariche formali sono più favorevoli a questa struttura

34

**Caso 3: espansione del guscio di valenza** (per composti di elementi del terzo periodo e dei periodi successivi).

Gli elementi con  $n \geq 3$  hanno orbitali **d** vuoti o semivuoti, il che significa che più di 8 elettroni possono adattarsi attorno all'atomo centrale.

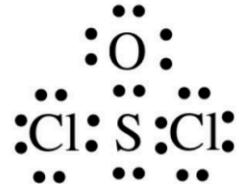
L'espansione del guscio di valenza è più comune quando l'atomo centrale è S ed è legato ad atomi di piccole dimensioni altamente elettronegativi come O, F e Cl.

Esempio: *Cloruro di tionile*  $\text{SOCl}_2$

la regola dell'ottetto ci porta a questa struttura di Lewis:

FC su S = +1      FC su O = -1      FC su ciascun Cl = 0

Somma FC = 0



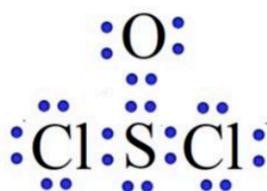
Ma è la struttura più stabile? **NO**

FC su S =  $6 - 2 - (\frac{1}{2})8 = 0$

FC su O =  $6 - 4 - (\frac{1}{2})4 = 0$

FC su ciascun Cl =  $7 - 6 - (\frac{1}{2})2 = 0$

Somma FC = 0



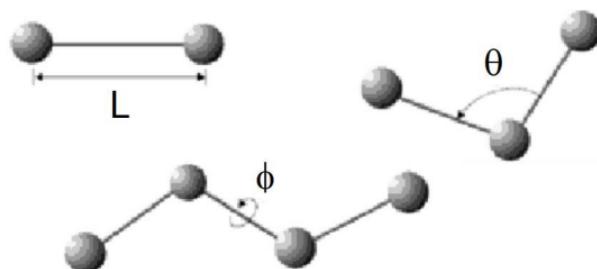
Questa struttura è più stabile di quella ricavabile dalla legge di Lewis, di fatto si ha un doppio legame tra S e O.

## - FORMA DELLE MOLECOLE E TEORIA VSEPR

La forma delle molecole influenza le proprietà fisiche e chimiche di una molecola ed è importantissima nei complessi biologici (ad esempio per il modello chiave serratura di un enzima)

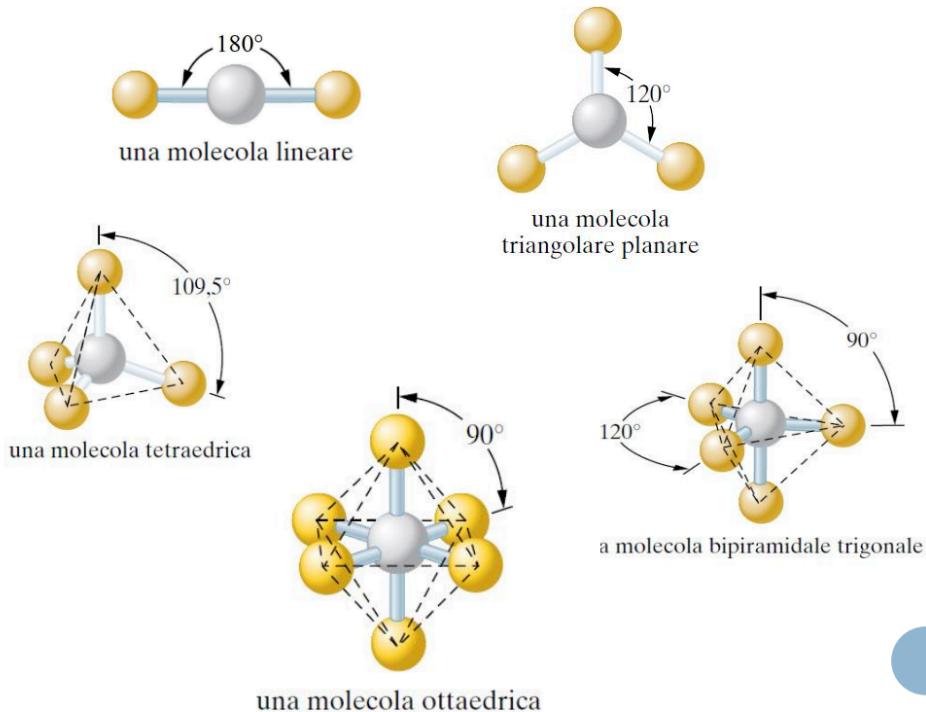
I parametri che descrivono la forma di una molecola sono tre:

- 1) **Lunghezza di legame** (misurata in Armstrong o picometri): è la distanza tra i nuclei di due atomi legante
- 2) **Angolo di legame**: angolo tra gli assi di legami adiacenti
- 3) **Angolo diedro**: angolo tra i piani definiti da legami aventi un atomo in comune.



La forma di una molecola dipende anche dall'energia di un legame, infatti **la forma più probabile è quella in cui si ha il minimo valore dell'energia potenziale**.

### FORME PREVALENTI:



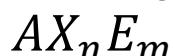
La teoria VSEPR, ossia il modello della repulsione delle coppie di elettroni nel guscio di valenza, si basa sul principio che le coppie di elettroni, sia di legame, sia di non legame, si respingono a vicenda e si dispongono in modo da essere più lontano possibile tra loro.

Per il modello, si introduce il concetto di **dominio elettronico**, ossia la regione di spazio in cui è possibile trovare gli elettroni; esistono due tipi di domini:

- 1) **Dominio di Legame**: vi appartengono tutti gli elettroni condivisi tra i due atomi, indipendentemente dal tipo di legame. In particolare dato un qualsiasi legame, gli elettroni coinvolti appartengono al dominio di legame. (I legami multipli occupano più spazio di quelli semplici)
- 2) **Dominio di Non Legame**: vi appartengono le coppie solitarie di valenza o gli elettroni spaiati degli atomi, che richiedono una maggiore porzione di spazio rispetto a un elettrone di legame.

La teoria inoltre si basa sulle formule di Lewis; per cui le coppie di elettroni di valenza si respingono e la struttura deve minimizzare questa repulsione.

La formula seguente indica la forma e la geometria di una data molecola:



A indica l'atomo centrale

Xn indica gli atomi legati con legame covalente

Em indica le coppie solitarie

VSEPR si basa infine sul numero sterico dell'atomo centrale (SN), utilissimo per predire le geometrie.

**SN = (numero di atomi legati a quello centrale) + (numero di coppie solitarie dell'atomo centrale)**

Il tipo di legame non fa alcuna differenza nel calcolo del numero sterico. Se si considerano strutture con formule di risonanza, è necessario applicare la teoria per ciascuna di esse.

Se c'è più di un atomo centrale, si considera il legame con ciascun atomo in modo indipendente.

Quando sono presenti coppie solitarie, devono essere considerate anche le forze attrattive esercitate dai nuclei dei due atomi legati; perciò si ha che:

- Gli elettroni di legame occupano minor spazio
- Gli elettroni di una coppia solitaria occupano maggior spazio
- Le forze repulsive seguono la relazione

**Tra coppie solitarie > tra c. solitarie e c. di legame > tra c. di legame**

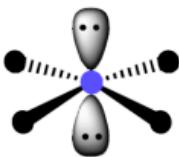
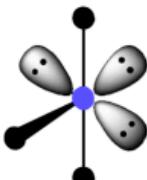
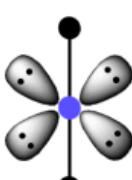
**I domini di legami multipli prendono più spazio intorno all'atomo centrale**, perché gli elettroni sono forzati nella regione tra i nuclei dei due atomi; inoltre per i legami di differente elettronegatività (covalenti polari), i domini saranno più vicini all'atomo più elettronegativo.  
**Più l'atomo centrale è grande, più grande sarà lo spazio occupato dalle sue coppie solitarie.**  
**Al crescere delle dimensioni dell'atomo centrale diminuisce l'angolo di legame** (perché le coppie solitarie hanno bisogno di più spazio)

Esempi di molecole **senza coppie solitarie**

Formula type	SN	Molecular shape	Geometry	Bond angle
$\text{AX}_2$	2		Linear	<u>180°</u>
$\text{AX}_3$	3		trigonal planar	<u>120°</u>
$\text{AX}_4$	4		tetrahedral	<u>109.5°</u>
$\text{AX}_5$	5		trigonal bipyramidal	<u>90°</u> <u>120°</u>
$\text{AX}_6$	6		octahedral	<u>90°</u>

## Esempi di molecole con coppie solitarie

Formula type	SN	Molecular shape	Geometry	Bond angle
$\text{AX}_2\text{E}$	3		bent	<u>&lt; 120°</u>
$\text{AX}_3\text{E}$	4		trigonal pyramidal	<u>&lt; 109.5°</u>
$\text{AX}_2\text{E}_2$	4		bent	<u>&lt;&lt; 109.5°</u>
$\text{AX}_4\text{E}$	5		see-saw	<u>&lt; 120°</u> <u>&lt; 90°</u>
$\text{AX}_3\text{E}_2$	5		t-shaped	<u>&lt; 90°</u>
$\text{AX}_2\text{E}_3$	5		linear	<u>180°</u>
$\text{AX}_5\text{E}$	6		square pyramidal	<u>&lt; 90°</u>

Formula type	SN	Molecular shape	Geometry	
$\text{AX}_4\text{E}_2$	6		square planar	$90^\circ$
$\text{AX}_3\text{E}_3$	6		T-shaped	$< 90^\circ$
$\text{AX}_2\text{E}_4$	6		linear	$180^\circ$

### Limiti della VSEPR:

- Non fornisce informazioni sulle energie dei legami
- Non dice in che modo i legami multipli influiscono sulla struttura

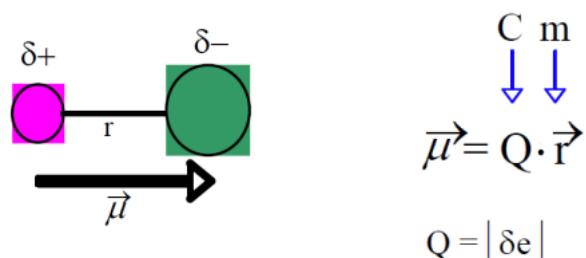
### • MOMENTO DI DIPOLO

È l'indicatore di polarità in un legame covalente, o in una molecola e si indica con:

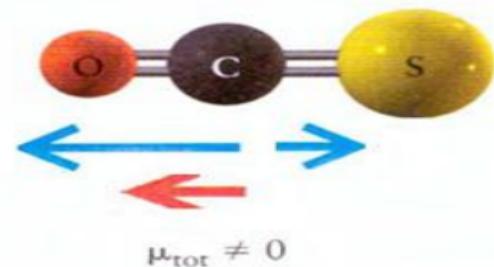
$\mu$  = Prodotto tra la carica parziale (ai due estremi) per la distanza tra le cariche.

Si misura in Debye ( $1\text{D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ).

Le molecole polari hanno un momento di dipolo risultante non nullo, ossia la somma vettoriale del momento di dipolo dei legami. Nelle molecole polari si ha che la carica è disposta in modo asimmetrico, perciò la distribuzione di carica non è uniforme, ma si hanno cariche parziali localizzate (chiamati delta + e delta -) e il momento di dipolo va dal parziale positivo a quello negativo.



## Esempio: Solfuro di carbonile



**solfuro di carbonile**  
**polare**

È polare perché il momento di dipolo tra C e O è maggiore rispetto a quello tra C e S in modulo (dato che la differenza di elettronegatività non è la stessa e quindi che la distanza tra i nuclei non è uguale)

### • LEGAMI INTERMOLECOLARI (O SECONDARI)

Le molecole si legano tra di loro tramite forze elettrostatiche con energie minori rispetto ai legami chimici (sono legami fisici). Questi legami secondari sono reversibili (si formano e si rompono richiedendo un basso dispendio energetico) e inoltre, essendo legami fisici, modificano le proprietà fisiche e non chimiche (K ebollizione, Solubilità, ...).

Le molecole polari si legano a quelle polari, mentre quelle apolari con quelle apolari.

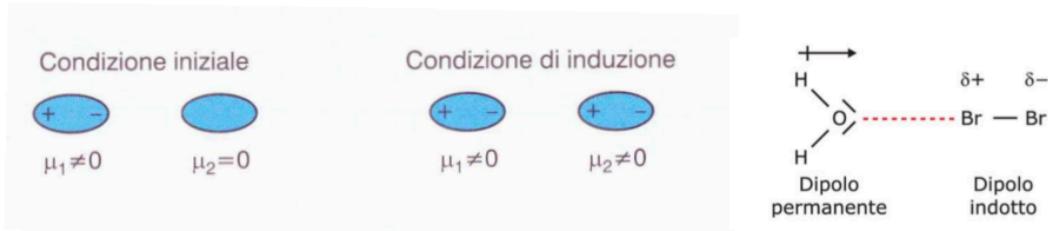
Esistono 5 tipi di forze secondarie: (In ordine di forza crescente)

#### 1) Dipolo istantaneo (o forze di dispersione di London):



#### 2) Dipolo – Dipolo indotto (Forze di Debye)

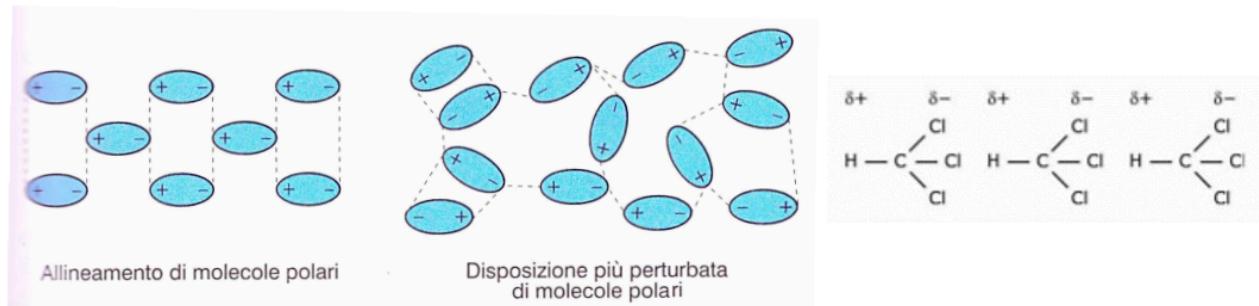
##### interazione dipolo-dipolo indotto (forze di induzione)



Polarizzabilità di un atomo o molecola aumenta con l'aumentare della massa molare e delle dimensioni

### 3) Dipolo – Dipolo (Forze di Van Der Waals)

#### interazione dipolo-dipolo (forze di orientazione)



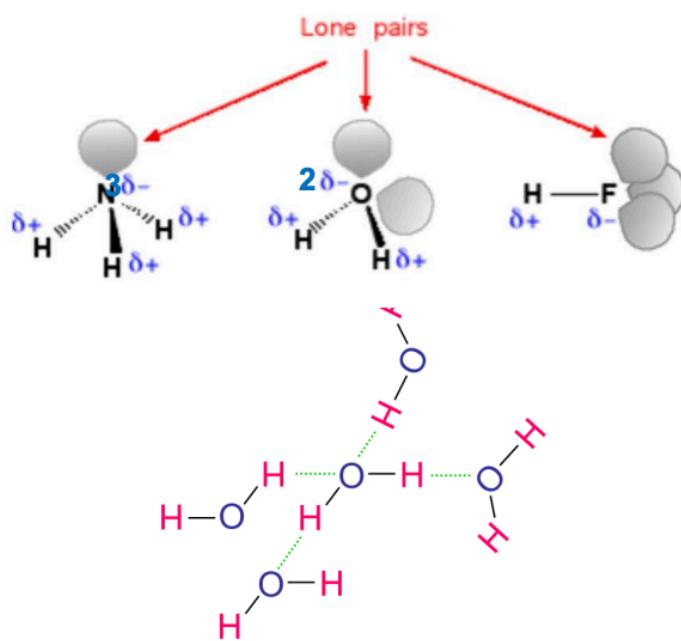
Per tutti e tre i tipi di interazioni, l'energia potenziale di interazione è inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza r tra molecole.

$$E = -\frac{C}{r^6}$$

C: costante che dipende dal tipo di interazione.

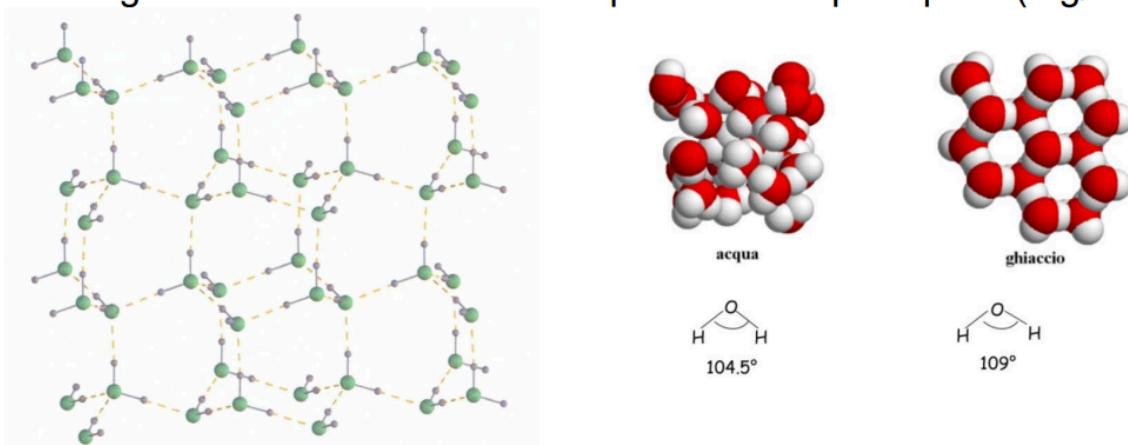
### 4) Legame a Idrogeno

Il legame di idrogeno rappresenta un'interazione debole che si verifica quando un atomo di idrogeno si interpone tra due atomi fortemente elettronegativi e generalmente piccoli (N, O, F)



Il legame a idrogeno è responsabile di molti interessanti fenomeni chimico-fisici, ad esempio:

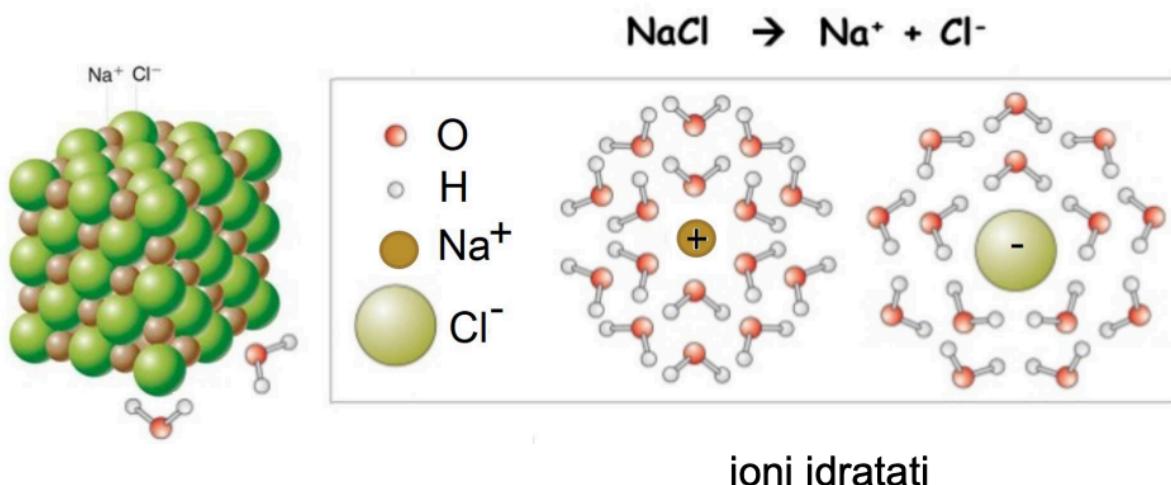
- L'alta solubilità in acqua di alcuni composti contenenti O, N, F quali alcool metilico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) alcool etilico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), acido fluoridrico ( $\text{HF}$ ) data la formazione di legami a idrogeno  $\cdots\text{O}-\text{O-H}\cdots\text{N}$  e  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{OH}\cdots\text{F}$  e  $\text{F-H}\cdots\text{O}$ ;
- La struttura aperta del ghiaccio ( $0.9163 \text{ g/cm}^3$ ) che porta la densità del ghiaccio a essere minore di quella dell'acqua liquida ( $1 \text{ g/cm}^3$ ).



79

## 5) Forze Ione – Dipolo

Spiegano la solubilità delle sostanze saline in acqua e nei liquidi polari.

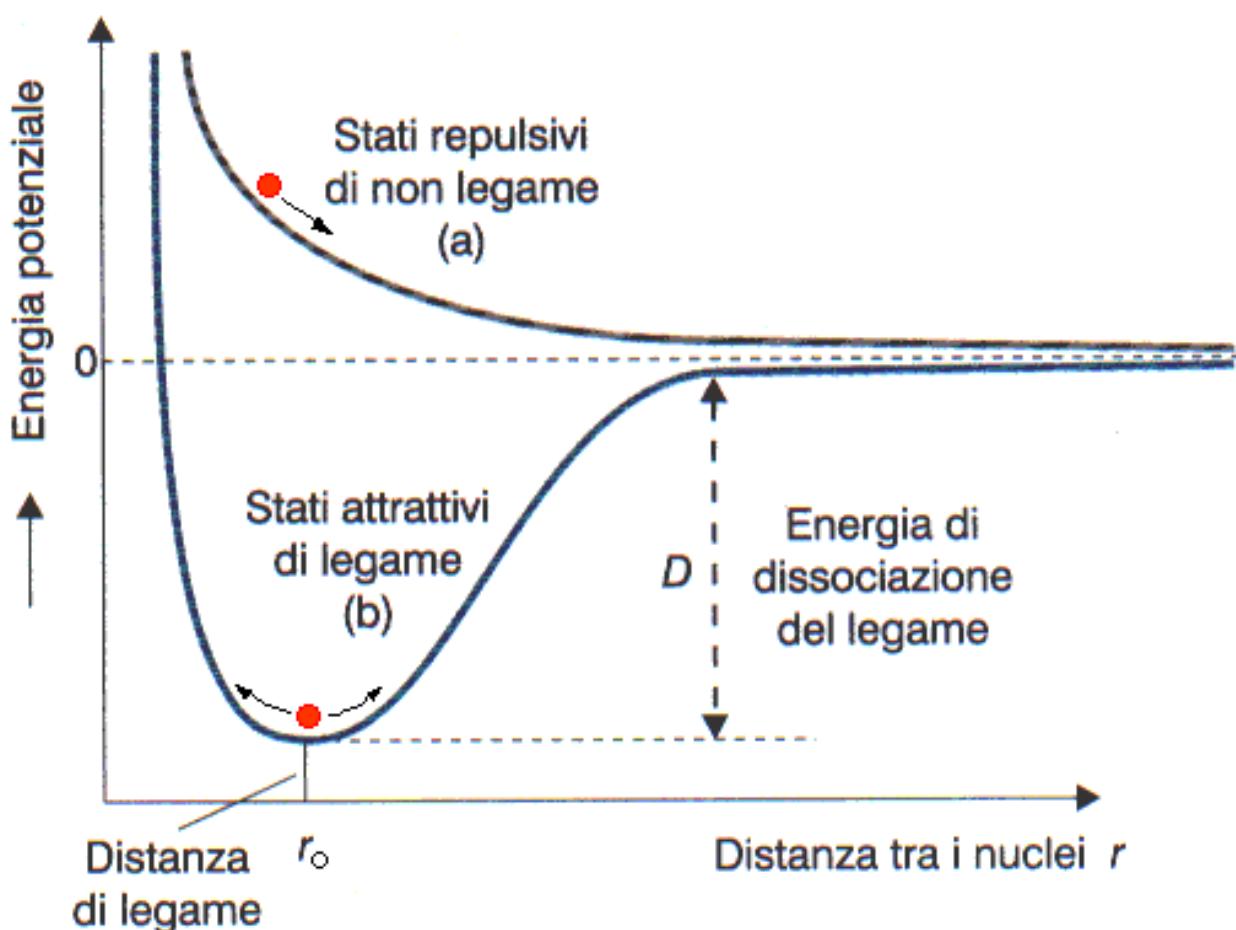


Si ha che le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  si avvicinano a  $\text{Na}^+$  e a  $\text{Cl}^-$ , disaccoppiando il reticolo salino e **solvatano** il sale, ossia  $\text{Na}^+$  si lega con  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  con  $\text{H}^+$ .

## • TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Il diagramma raffigurato esprime l'energia potenziale di un determinato sistema in funzione della distanza tra i nuclei. Si nota immediatamente che si ha una certa distanza  $r$  per cui l'energia del sistema raggiunge il suo valore minimo; sappiamo inoltre che un legame è stabile quando l'energia potenziale degli atomi legati è minore rispetto a quella degli atomi isolati. Questa diminuzione dell'energia è data dal fatto che quando due atomi si avvicinano, gli elettroni risentono dell'attrazione dei nuclei. A questo proposito è opportuno considerare sia le interazioni attrattive che quelle repulsive; questo equilibrio tra le forze è corrisposto da un calo dell'energia potenziale, a cui corrisponderà una certa distanza tra i nuclei, chiamata **lunghezza di legame**.

Inoltre si osserva che andando ad allontanare i nuclei ( $r > r$  di legame), l'energia potenziale risente di un aumento graduale fino a tendere a zero quando  $r$  tende all'infinito. Questa variazione energetica è chiamata **energia di dissociazione del legame**, ossia l'energia necessaria da fornire per rompere il legame.



Il perché di ciò è spiegato principalmente da due teorie:

- 1) **Teoria dell'orbitale molecolare**, o teoria MO (Molecular Orbital), la quale considera le molecole come un insieme di nuclei carichi positivamente, circondati da elettroni che occupano una serie di orbitali molecolari, ossia livelli energetici diversi (simile alla teoria degli orbitali atomici)
- 2) **Teoria del legame di valenza**, o teoria VB (Valence Bond), la quale ipotizza singoli atomi, ciascuno con i suoi elettroni, di valenza e orbitali che, tramite una sovrapposizione geometrica, danno i legami covalenti.

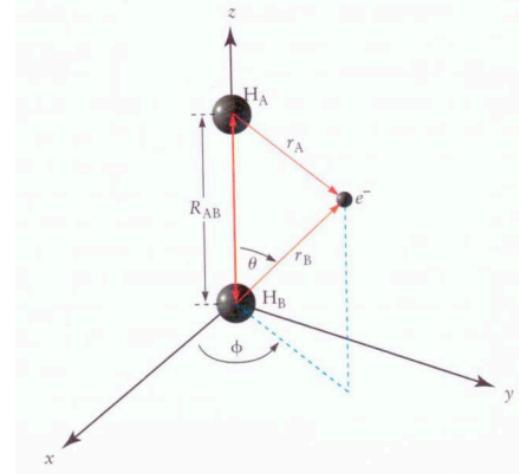
### - TRATTAZIONE QUANTISTICA DEL LEGAME

Per meglio comprendere i legami nelle molecole, è meglio iniziare con la molecola più semplice che possiamo avere:  $\text{H}_2^+$ .

- Quali forze dobbiamo considerare?
- È un sistema a tre centri, per cui non esiste una soluzione esatta.
- Ma i nuclei sono molto più grandi degli elettroni (1 u per un protone; 0.0005u per un elettrone). Per semplificare il problema ci viene in aiuto l'approssimazione di **Born-Oppenheimer** → Assumiamo che il moto dei nuclei sia trascurabile rispetto a quello degli elettroni, in modo da considerare i nuclei come se fossero immobili.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi$$

Per convenzione si assume l'asse z come asse internucleare



L'approssimazione perciò fornisce valori per cui è possibile risolvere l'equazione di Schrödinger, le cui soluzioni daranno una serie di valori energetici (ovviamente il più piccolo sarà in corrispondenza dell'energia di legame).

Si osserva inoltre che l'energia dello stato fondamentale dipende dalla distanza internucleare ( $R$ ). Calcolando perciò l'energia potenziale  $V$  del sistema (tenendo conto sia quella dell'elettrone, che quella derivata dalla

repulsione dei nuclei), si ottiene un'espressione del tipo:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R} \right)$$

Risolvendo l'equazione di Schr. fissata una certa distanza R (1.06 Å), possiamo ottenere la funzione d'onda esatta dell'elettrone in H<sub>2</sub><sup>+</sup> e la sua energia, dato che la molecola è di semplice geometria.

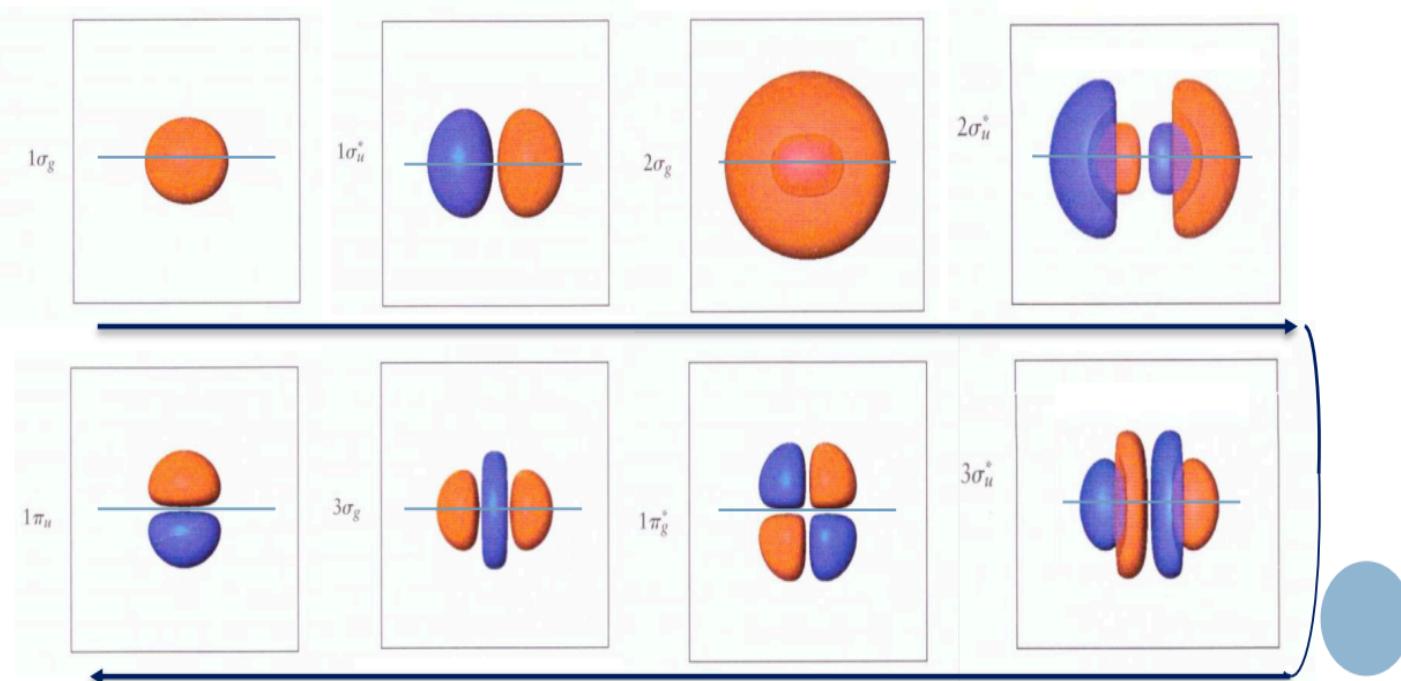
Si ricorda infatti che per ottenere soluzioni precise dell'equazione, l'energia deve assumere certi valori e le funzioni d'onda ottenute dovranno avere le seguenti caratteristiche per essere accettabili:

1) *finite, continue e ad un solo valore in tutto lo spazio*

2) *tendere a zero a distanza infinita dai nuclei*

3) *normalizzate*

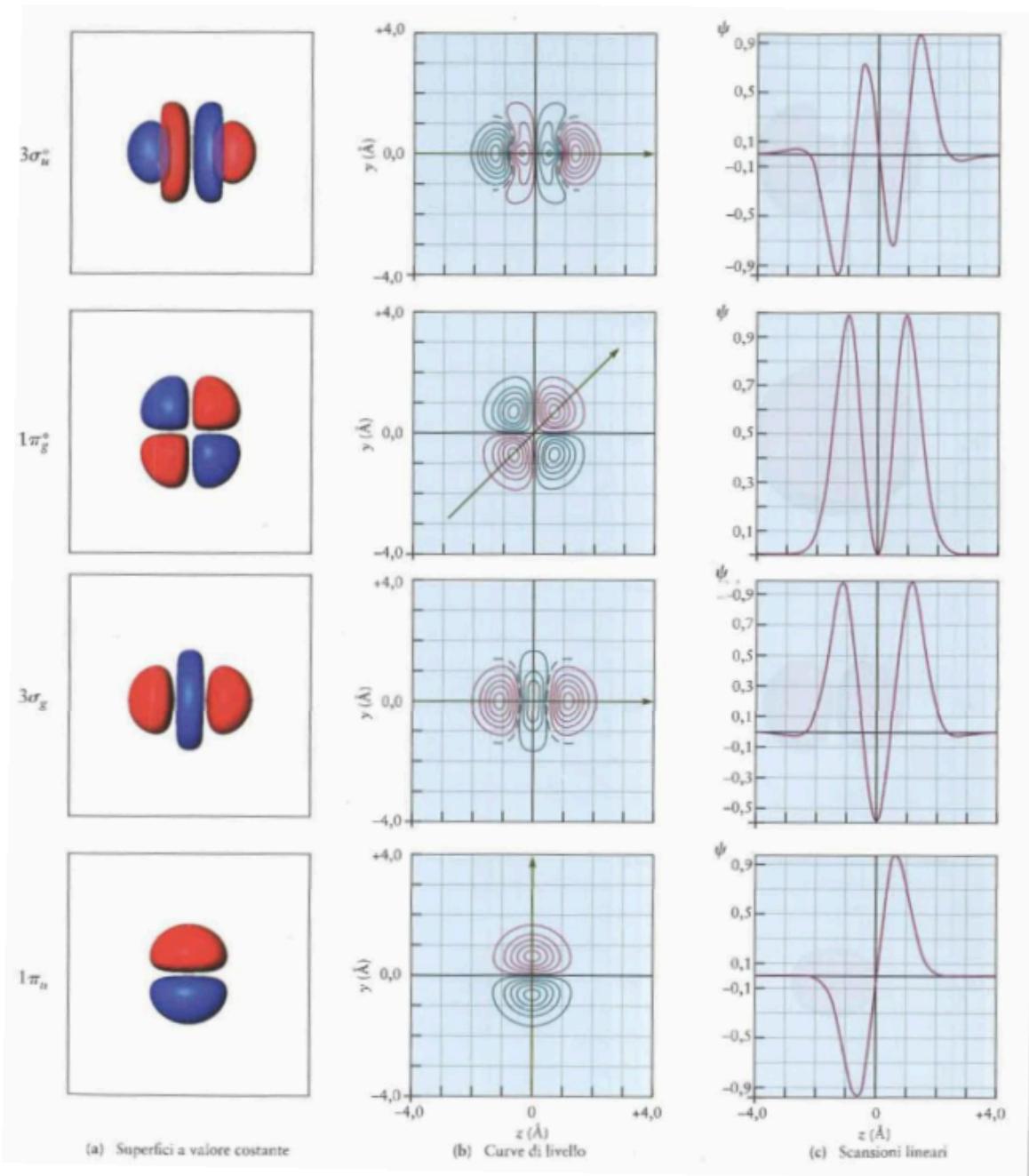
Le prime otto funzioni d'onda per i primi 8 livelli energetici, ottenute per lo ione idrogeno, rappresentano gli orbitali molecolari, che sono caratterizzati dagli stessi numeri quantici principali di quelli atomici:



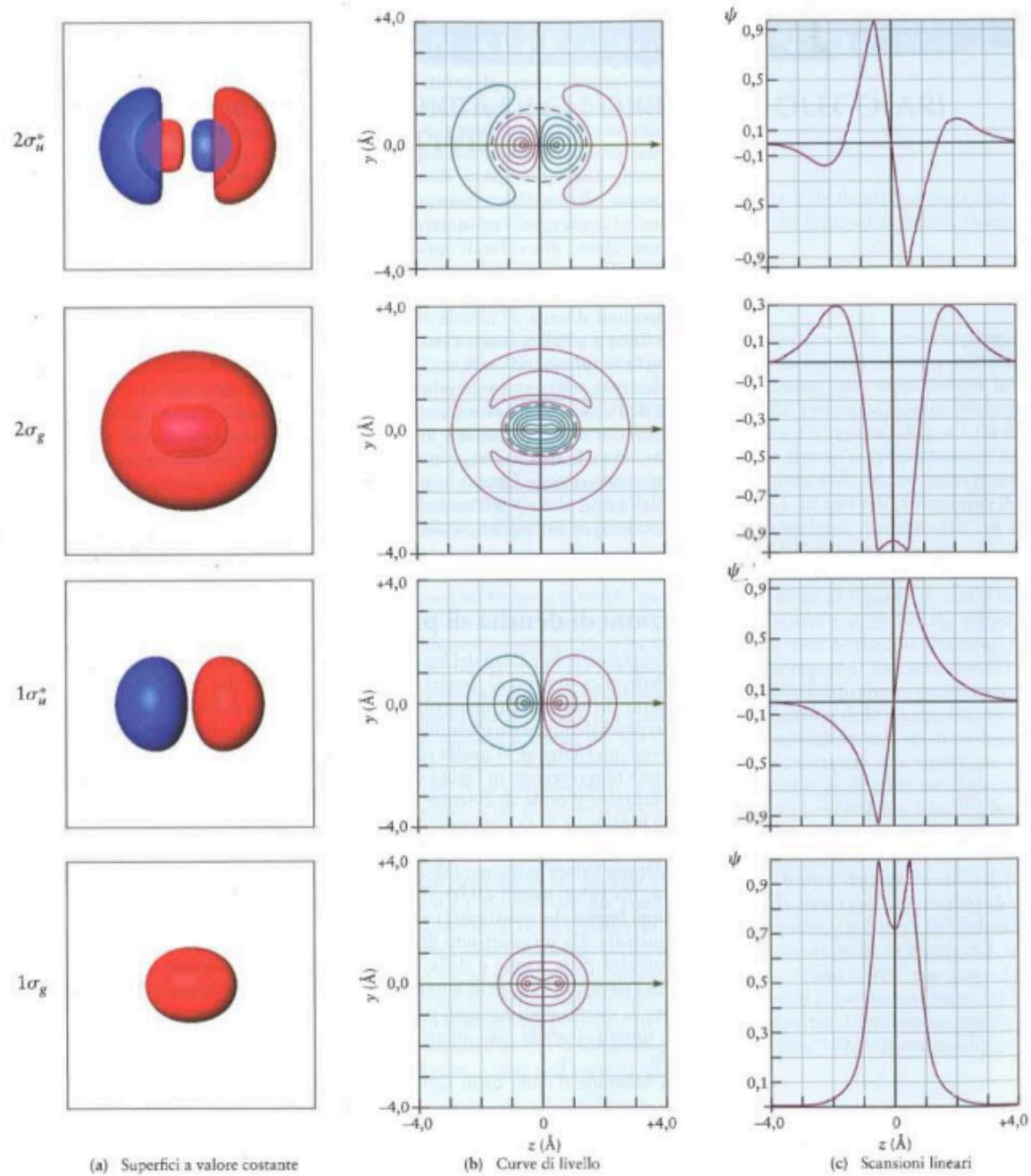
Immagini tratte da «Chimica Moderna» (IV edizione EdiSES)  
di Oxtoby-Gillis-Campion

**energia crescente**

Sono riportate qua sotto anche le rispettive isosuperfici e grafici (in ordine di energia crescente dal basso):



Le zone blu indicano valori negativi, mentre quelli rossi rappresentano valori positivi. I nodi invece sono rappresentati dalle linee tratteggiate nelle isosuperficie

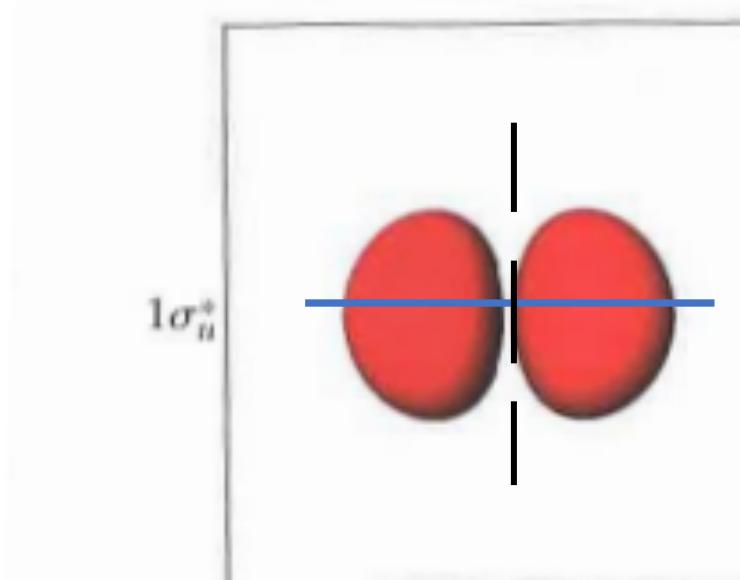
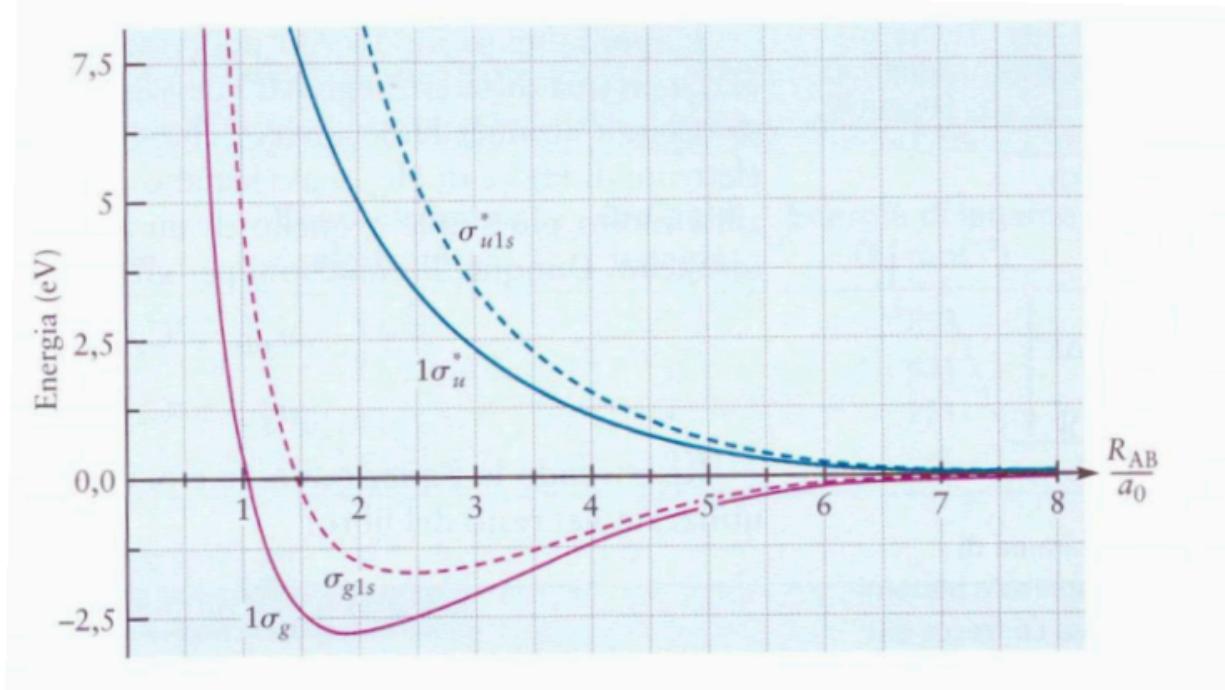


Prendiamo in considerazione l'orbitale dello stato fondamentale, ossia il  $1\sigma_g$  al quale corrisponde l'energia più bassa degli atomi isolati (alla quale corrisponde la formazione del legame chimico).

Notiamo che gli orbitali molecolari sono descritti da terne o quaterne di simboli che ne identificano il tipo:

- 1) Numero quantico principale (uguale a quello utilizzato per gli orbitali atomici)
- 2) Lettera greca ( $\sigma, \pi$ ) che indica come l'ampiezza della funzione d'onda si distribuisce sull'asse intermolecolare, in particolare:
  - $\sigma$  = geometria con simmetria cilindrica)

- $\pi$  = Si ha un nodo sull'asse intermolecolare (ossia quella longitudinale)
- 3) Lettere g (Gerard = Pari) e u (Undergerard = Dispari), in particolare:
- $g$  = Se la funzione è positiva in un punto sia sopra che sotto (funzione pari), ossia è simmetrica, perciò si ha un'interferenza costruttiva
  - $u$  = Se sopra si ha una fase di carica opposta, quindi sopra positiva e sotto negativa (dispari) e si ha un'interferenza distruttiva
- 4) Può esserci la presenza di un (\*) e si ha quando un punto viene riflesso rispetto a un piano perpendicolare all'asse. Si ha perciò un nodo sull'asse internucleare, al centro della molecola e la curva dell'energia potenziale sarà repulsiva. Tali orbitali sono detti di antilegame.



La linea tratteggiata  
indica un piano  
nodale (rispetto al  
quale è simmetrica)

Gli orbitali di legame hanno un'energia potenziale complessiva più bassa rispetto a quella dei singoli orbitali atomici, mentre quelli antileganti hanno un'energia più alta.

Inoltre gli elettroni degli orbitali antileganti hanno maggiore probabilità di trovarsi in una regione non compresa tra i due nuclei, perciò contribuisce alla repulsività tra i nuclei degli atomi.

Riassumendo le caratteristiche degli orbitali elettronici sono:

Un MO è una funzione d'onda mono-elettronica il cui quadrato descrive la distribuzione della densità elettronica attorno ai nuclei della molecola;

Un MO legante presenta un aumento di densità elettronica nella regione internucleare e una diminuzione di energia potenziale rispetto agli atomi isolati;

Un MO anti-legante ha ampiezza zero su una superficie che si trova tra i due nuclei → nodo sull'asse internucleare;

Un elettrone su un MO anti-legante comporta un'energia potenziale effettiva maggiore di quella dei due atomi isolati;

Gli MO  $\sigma$  hanno **simmetria cilindrica** (distribuzione di densità elettronica simmetrica rispetto all'asse internucleare)

Gli MO  $\pi$  hanno densità elettronica **con piano nodale** che contiene l'asse internucleare e la densità si addensa lontano dall'asse.

14

#### - TEORIA LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Ossia teoria di combinazione lineare tra gli orbitali atomici, interpreta le funzioni degli orbitali atomici come combinazioni di quelli atomici.

Ad esempio, per gli orbitali della molecola H<sub>2</sub>+, si costruisce un orbitale molecolare con equazione:

$$\psi_{MO} = C_A(R_{AB})\varphi_{1s}^A \pm (C_B R_{AB})\varphi_{1s}^B$$

$C_A, C_B$  sono le costanti di normalizzazione della funzione d'onda

Ma dato che i nuclei dello ione H<sub>2</sub>+, sono identici, si ha che  $C_A = C_B$ , dato che la costante è la stessa e che la distanza tra i due nuclei è comune si costruiscono funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s e si approssimano a quelli esatto, ossia:

$$1\sigma_g \approx \sigma_{g1s} = C_g [\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B]$$

$$1\sigma_u^* \approx 1\sigma_{u1s}^* = C_u [\varphi_{1s}^A - \varphi_{1s}^B]$$

Si ottengono perciò orbitali approssimati, che corrispondono a ciascun orbitale molecolare. Sono riportati qua sotto alcuni esempi per H<sub>2</sub>:

### Notazione MO esatti

$1\sigma_g$

$1\sigma_u^*$

$2\sigma_g$

$2\sigma_u^*$

$1\pi_u$

$3\sigma_g$

$1\pi_g^*$

$3\sigma_u^*$

### Notazione MO LCAO

$\sigma_{g1s}$

$\sigma_{u1s}^*$

$\sigma_{g2s}$

$\sigma_{u2s}^*$

$\pi_{u2p_x}, \pi_{u2p_y}$

$\sigma_{g2p_z}$

$\pi_{g2p_x}^*, \pi_{g2p_y}^*$

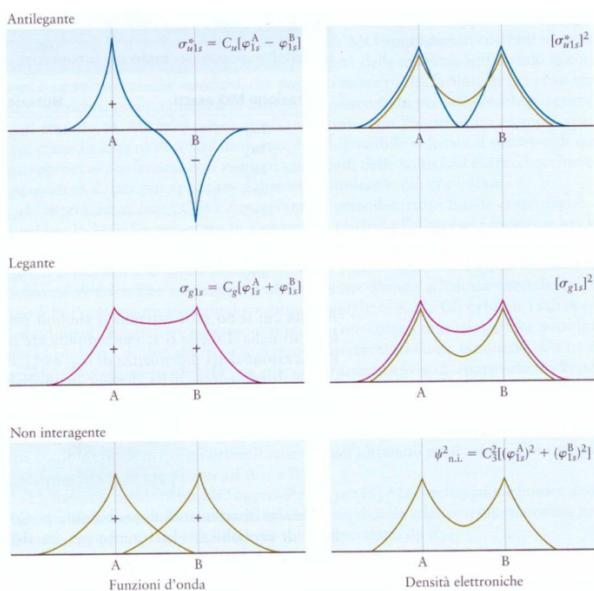
$\sigma_{u2p_z}^*$

Ora, data una funzione d'onda di un orbitale, è possibile elevare al quadrato tale espressione per ottenere la densità di probabilità elettronica, che risulterebbe

$$[\sigma_{g1s}]^2 = C_g^2 [(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 + 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B]$$

$$[\sigma_{u1s}^*]^2 = C_u^2 [(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 - 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B]$$

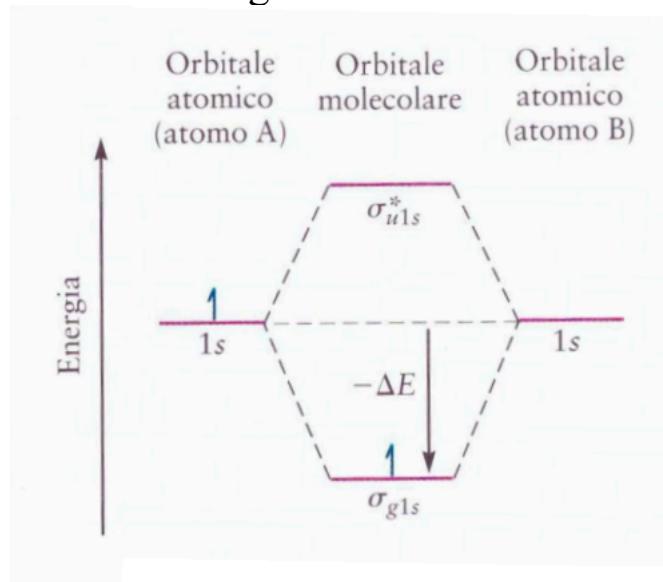
A questo punto si può osservare graficamente il grafico di probabilità per orbitali molecolari:



A sinistra è riportato il grafico di densità di probabilità per gli orbitali leganti, anti leganti del primo livello e di un sistema non interagente. Si nota che per orbitali antileganti, la probabilità decresce nella zona compresa tra i due nuclei, mentre in quelli leganti si ha esattamente il contrario. Inoltre notiamo che la probabilità è maggiore in un orbitale molecolare, piuttosto che nei singoli orbitali atomici di un sistema non interagente

## • DIAGRAMMA DI CORRELAZIONE

È un grafico qualitativo, che serve a disporre gli elettroni negli orbitali molecolari in base alla loro energia.



**Diagramma di correlazione**

Per effettuare la configurazione elettronica di una molecola, si ricorre ad una procedura combinata tra LCAO e Aufbau, la quale richiede:

→ Gli elettroni a disposizione dei due atomi vanno a riempire gli MO a più bassa energia e più di due elettroni non possono essere contenuti nello stesso MO quindi:

- ✓ Riempire prima i  $\sigma$
- ✓ Il principio di esclusione di Pauli deve essere applicato
- ✓ La regola di Hund deve essere applicata

A questo punto è possibile definire l'**ordine di legame** di una molecola, che indica se un legame covalente si sviluppa oppure no, in base al numero di elettroni negli orbitali leganti e anti leganti.

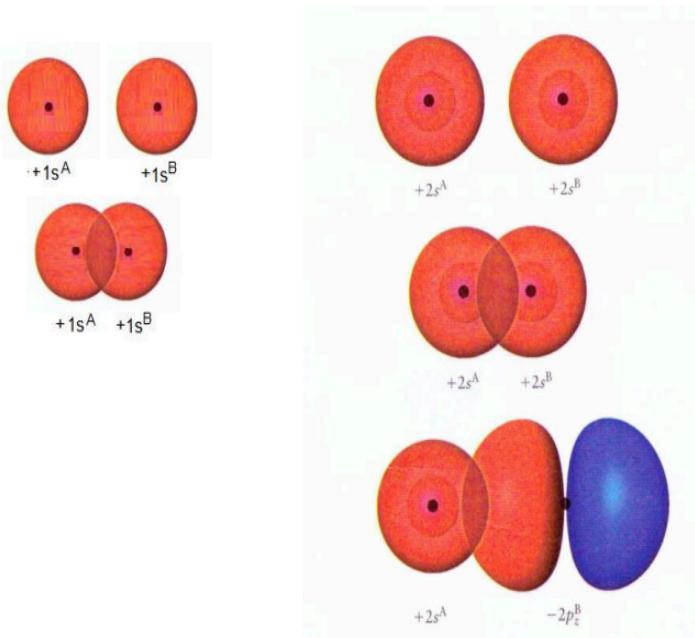
Ordine di Legame =  $\frac{1}{2} (n^{\circ} \text{ di elettroni nei MO leganti} - n^{\circ} \text{ di elettroni nei MO anti leganti})$

Segue sotto una tabella che riporta le configurazioni elettroniche in relazione all'ordine di legame di una molecola biatomica.

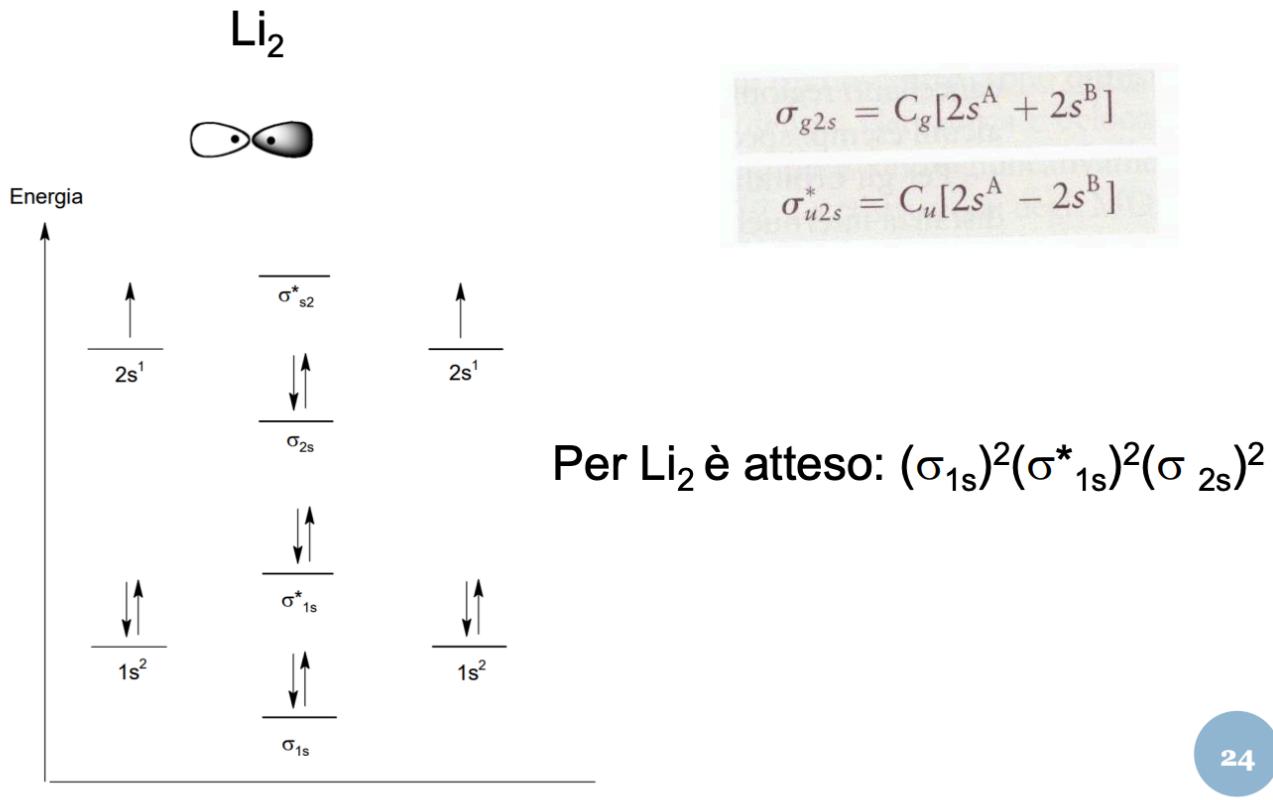
Specie	Configurazione elettronica	Ordine di legame	Energia di legame (kJ mol <sup>-1</sup> )	Lunghezza di legame (Å)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(σ <sub>g1s</sub> ) <sup>1</sup>	½	255	1,06
H <sub>2</sub>	(σ <sub>g1s</sub> ) <sup>2</sup>	1	431	0,74
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(σ <sub>g1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>u1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>1</sup>	½	251	1,08
He <sub>2</sub>	(σ <sub>g1s</sub> ) <sup>2</sup> (σ <sub>u1s</sub> <sup>*</sup> ) <sup>2</sup>	0	~0	Grande

Una trattazione quanto-meccanica più avanzata mostra che:

- Due AO contribuiscono alla formazione di un legame solo se i loro livelli energetici sono molto vicini tra loro;
- Due AO su atomi diversi contribuiscono apprezzabilmente alla formazione di un legame solo se si sovrappongono in modo significativo



Considero adesso gli orbitali molecolare per molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (entrano in gioco anche i 2s).  
Esempio: Li<sub>2</sub>



Formazione della molecola del litio, Li<sub>2</sub>.

Si ha perciò un ordine di legame = 1 (si considerano separatamente le interazioni tra 1s e 2s, perché si trovano su livelli energetici diversi). In sintesi, per orbitali di tipo ns, abbiamo ottenuto un'approssimazione che ci consente di determinare le interazioni tra gli orbitali atomici.

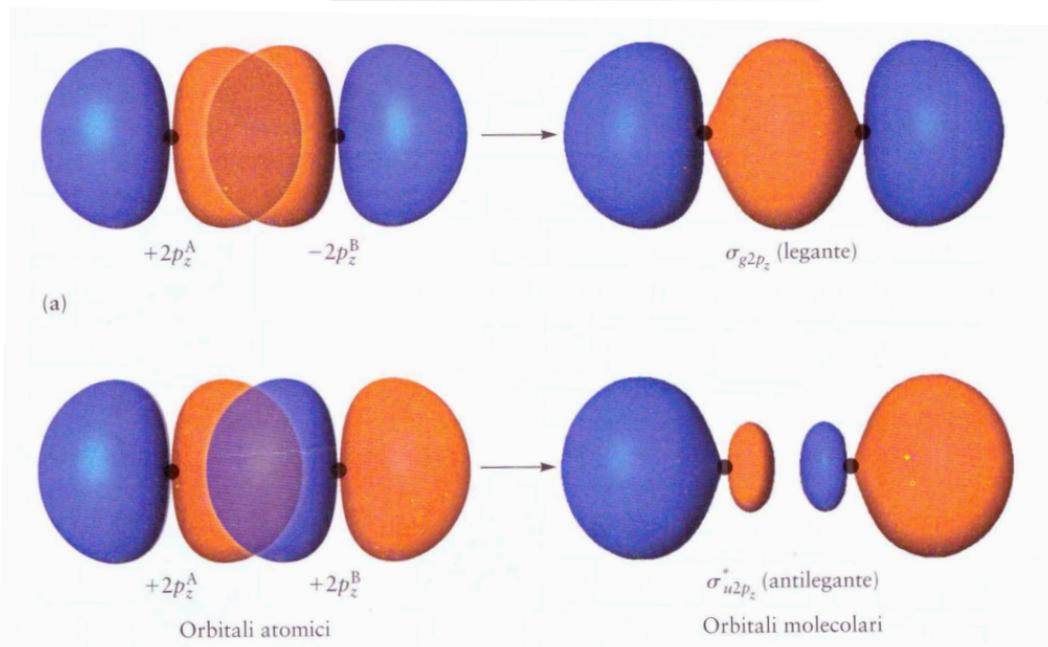
Analogamente consideriamo **orbitali np, approssimati a MO**.

Si osserva che per gli **orbitali di orientazione pz**, si ha una sovrapposizione di tipo costruttivo se gli orbitali sono in fase di carica, ossia si ottiene una densità di probabilità positiva. Invece negli anti leganti, si ottiene una fase opposta, che porta ad un'interferenza di tipo distruttivo, ossia una densità di probabilità nulla (infatti il legame non esiste). Per gli orbitali di tipo **px e py**, si ha una simmetria diversa, denominata di tipo pi greco, per cui nei leganti si ha un piano nodale sull'asse intermolecolare, mentre negli anti leganti si ha un piano nodale sia sull'asse intermolecolare, che su quella internucleare.

## Formazione di MO leganti e anti-leganti a partire da orbitali 2p

$$\sigma_{g2p_z} = C_g[2p_z^A - 2p_z^B]$$

$$\sigma_{u2p_z}^* = C_u[2p_z^A + 2p_z^B]$$



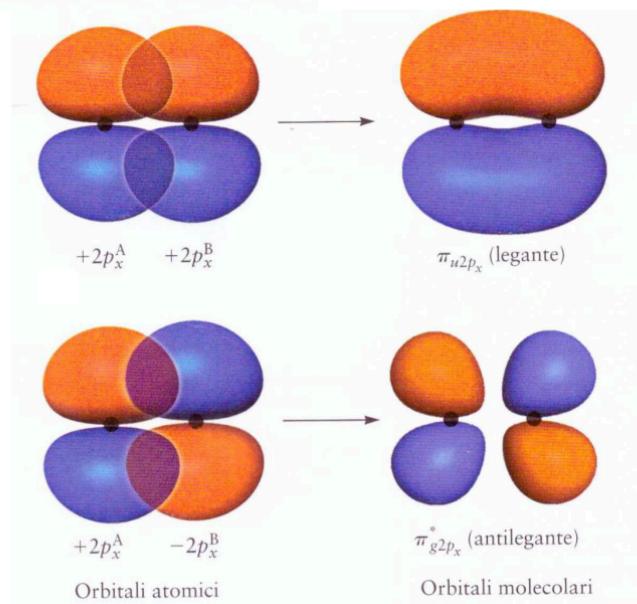
## Formazione di MO leganti e anti-leganti a partire da orbitali 2p

$$\pi_{u2p_x} = C_u[2p_x^A + 2p_x^B]$$

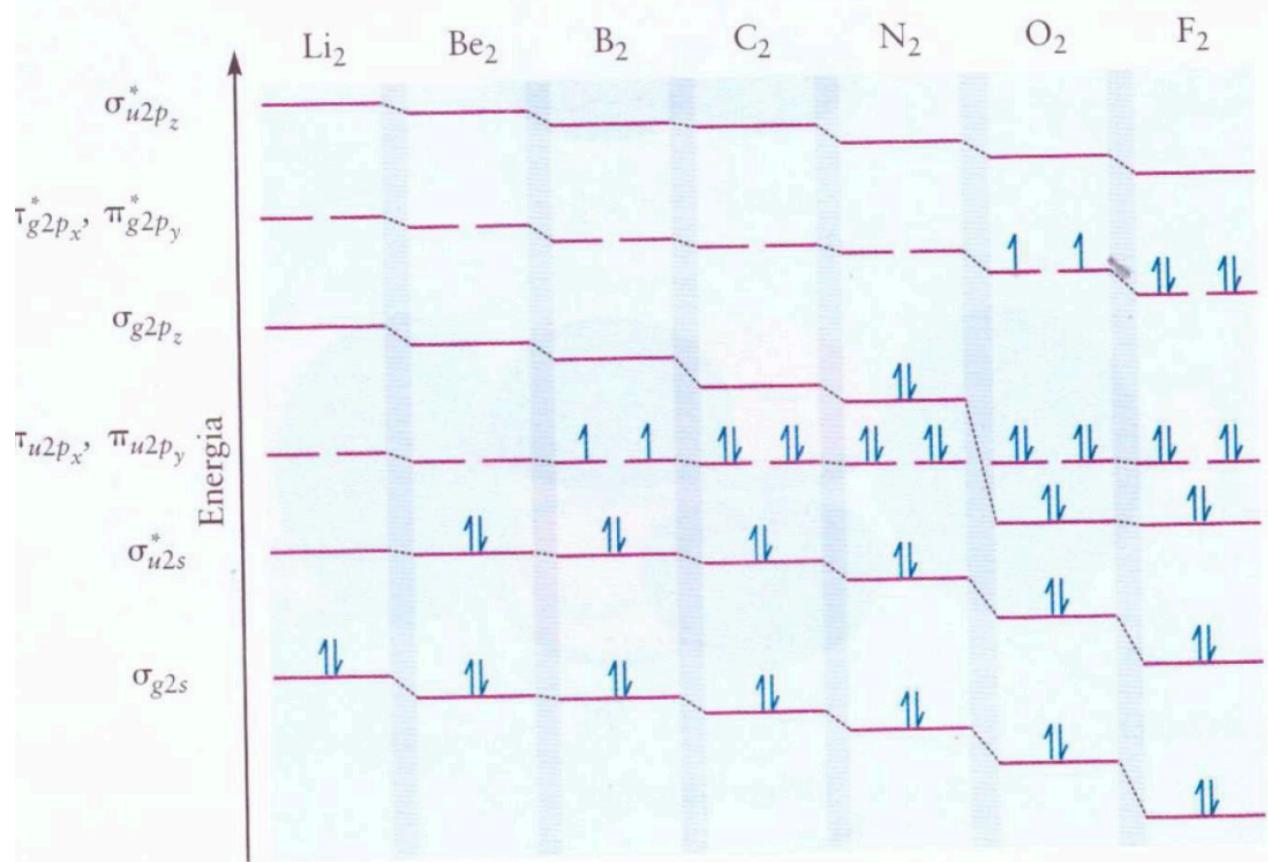
$$\pi_{u2p_y} = C_u[2p_y^A + 2p_y^B]$$

$$\pi_{g2p_x}^* = C_g[2p_x^A - 2p_x^B]$$

$$\pi_{g2p_y}^* = C_g[2p_y^A - 2p_y^B]$$



È possibile perciò costruire una tabella che riporta gli orbitali molecolare in ordine crescente di energia per le molecole biatomiche del secondo periodo:



Livelli energetici per le molecole biatomiche da  $\text{Li}_2$  a  $\text{F}_2$

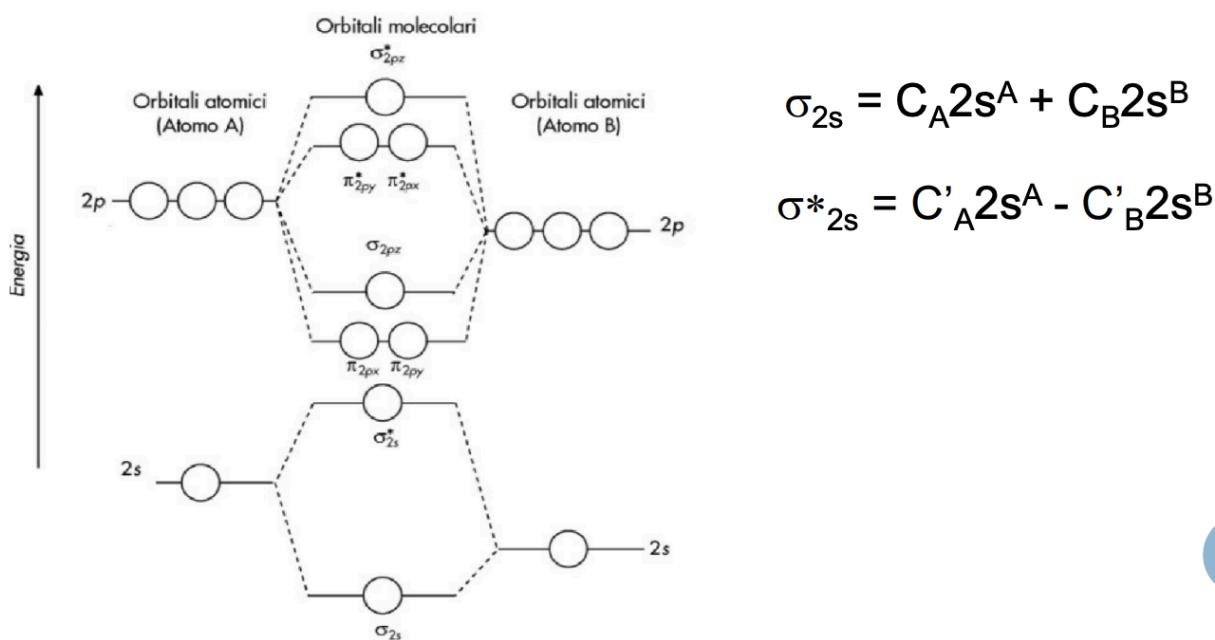
Specie	Numero di elettroni di valenza	Configurazione degli elettroni di valenza	Ordine di legame	Lunghezza di legame (Å)	Energia di legame (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{H}_2$	2	$(\sigma_{g1s})^2$	1	0,74	431
$\text{He}_2$	4	$(\sigma_{g1s})^2 (\sigma_{u1s})^2$	0		
$\text{Li}_2$	2	$(\sigma_{g2s})^2$	1	2,67	105
$\text{Be}_2$	4	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2$	0		
$\text{B}_2$	6	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\pi_{u2p})^2$	1	1,59	289
$\text{C}_2$	8	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\pi_{u2p})^4$	2	1,24	599
$\text{N}_2$	10	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\pi_{u2p})^4 (\sigma_{g2p_i})^2$	3	1,10	942
$\text{O}_2$	12	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\sigma_{g2p_i})^2 (\pi_{u2p})^4 (\pi_{g2p})^2$	2	1,21	494
$\text{F}_2$	14	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\sigma_{g2p_i})^2 (\pi_{u2p})^4 (\pi_{g2p})^4$	1	1,41	154
$\text{Ne}_2$	16	$(\sigma_{g2s})^2 (\sigma_{u2s})^2 (\sigma_{g2p_i})^2 (\pi_{u2p})^4 (\pi_{g2p})^4 (\sigma_{u2p_i})^2$	0		

Infine è opportuno definire i MO per molecole biatomiche eteronucleari, secondo principi analoghi a quelli usati in precedenza:

Gli orbitali molecolari di molecole biatomiche etero-nucleari (HF, CO, CN<sup>-</sup>, etc.) possono essere costruiti utilizzando gli stessi principi usati in precedenza:

- ✓ Ignoriamo gli elettroni più interni
  - ✓ Numero totale di MO = Numero totale di AO
  - ✓ Solo AO di energia confrontabile si combinano per formare LCAO-MOs
  - ✓ Solo AO di simmetria compatibile si combinano per formare LCAO-MOs:
    - AO di simmetria  $\sigma$  (orbitali s e  $p_z$ ) formano MO  $\sigma$
    - AO di simmetria  $\pi$  (orbitali  $p_x$  e  $p_y$ ) formano MO  $\pi$

Se i due atomi che la costituiscono sono sufficientemente simili (cioè occupano posizioni vicine nel periodo della tavola periodica) la struttura elettronica può essere descritta usando la stessa sequenza di orbitali molecolari usati per le molecole biatomiche omonucleari.



34

## Esempio: CO

$$CO: \quad \sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p_y}^2, \pi_{2p_x}^2, \sigma_{2p_z}^2$$

$$\text{Ordine di legame} = (10-4)/2 = 3$$



Nel caso di molecole con tre o più atomi la teoria degli orbitali molecolari si applica in linea di principio in modo del tutto analogo a quello visto per molecole biatomiche. Quello che cambia sono gli orbitali molecolari che saranno più complessi e distribuiti attorno a tutti i nuclei della molecola. Gli orbitali molecolari di una molecola poliatomica sono sempre costruiti come combinazioni lineari degli orbitali atomici di tutti gli atomi della molecola (tre atomi o più) e avranno forme più complicate che ricalcano la forma della molecola. Rimane valido il concetto che combinando N orbitali atomici si ottengono N orbitali molecolari. La teoria degli orbitali molecolari di molecole poliatomiche può essere utile per spiegare secondo la meccanica quantistica il fenomeno della risonanza che vedremo .... in questi casi conviene considerare lo scheletro s con la teoria VB e applicare la teoria MO solo al sistema p greco.

### - TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (O teoria VB, Valence Bond)

I legami sono formati dalla condivisione di e- grazie alla sovrapposizione di orbitali atomici contenenti elettroni spaiati.

Si costruisce una funzione d'onda per ciascun singolo legame chimico. La funzione d'onda è un prodotto di due funzioni d'onda mono elettroniche. La teoria VB è stata sviluppata nel 1927 da Walter Heitler e Fritz London con il contributo anche di John C. Slater.

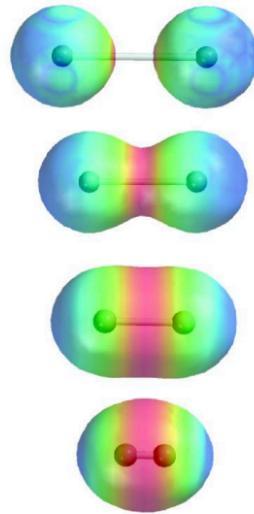
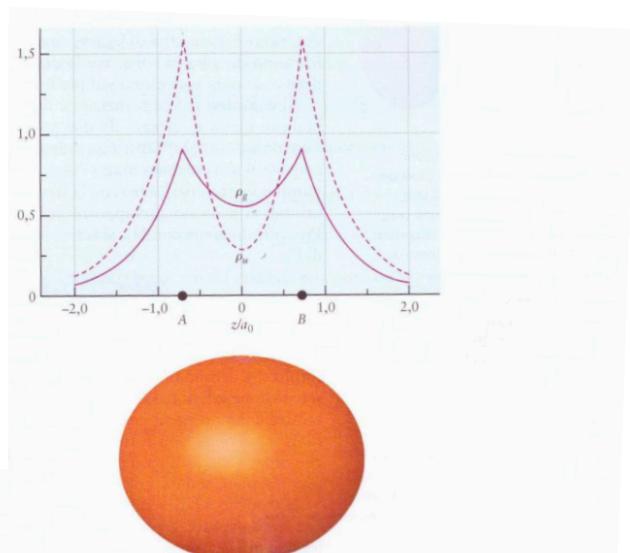
Fu osservata per prima, la molecola di H<sub>2</sub>, composta da due atomi di H(1s). Si osserva che quando i due atomi sono molto lontani, la loro energia totale è data dalla somma delle energie individuali e la funzione d'onda che li descrive è il prodotto delle singole funzioni d'onda.

$$\Psi^{\text{el}}(r_{1A}, r_{2B}; R_{AB}) = c(R_{AB}) \varphi^A(r_{1A}) \varphi^B(r_{2B})$$

Quando gli atomi si avvicinano, si raggiunge una certa distanza in cui si forma il legame. A questa distanza non è più possibile stabilire se l'elettrone 1 provenga dal protone A o dal protone B e viceversa; dunque la funzione d'onda diventa la somma di due prodotti:

$$\Psi^{\text{el}}(r_{1A}, r_{2B}; R_{AB}) = c_1(R_{AB}) \varphi^A(r_{1A}) \varphi^B(r_{2B}) + c_2(R_{AB}) \varphi^A(r_{2A}) \varphi^B(r_{1B})$$

Data la simmetria C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> e C<sub>1</sub> = -C<sub>2</sub>, le soluzioni dell'equazione sono due funzioni  $\Psi^{\text{el}}_g$  e  $\Psi^{\text{el}}_u$  che dipendono ciascuna dalla posizione dei due elettroni. È possibile perciò determinare la densità di probabilità di un elettrone; in particolare:



Densità elettroniche ottenute con il modello VB per  $\text{H}_2$



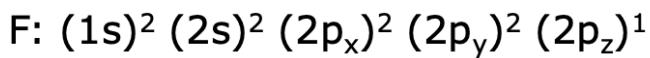
$\Psi_{\text{g}}^{\text{el}}$  descrive un legame chimico stabile

$$\Psi_{\text{g}}^{\text{el}} = c_1[1s^A(1)1s^B(2) + 1s^A(2)1s^B(1)]$$



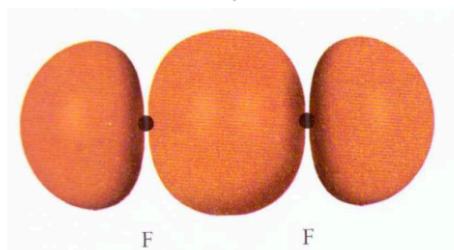
Ad esempio, per la molecola di  $\text{F}_2$ , si ha che:

Molecola di  $\text{F}_2$ :



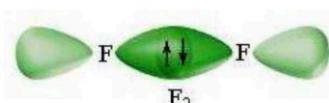
$$\Psi_{\text{g}}^{\text{legame}} = c_1[2p_z^A(1)2p_z^B(2) + 2p_z^A(2)2p_z^B(1)]$$

Funzione d'onda VB per la coppia di elettroni di legame di  $\text{F}-\text{F}$ .



Isosuperficie della densità elettronica del legame  $\sigma$  di  $\text{F}-\text{F}$

Non si tiene conto delle altre 8 coppie di elettroni che rimangono localizzate nei rispettivi AO degli atomi A e B (6 sono rappresentate nella struttura di Lewis).



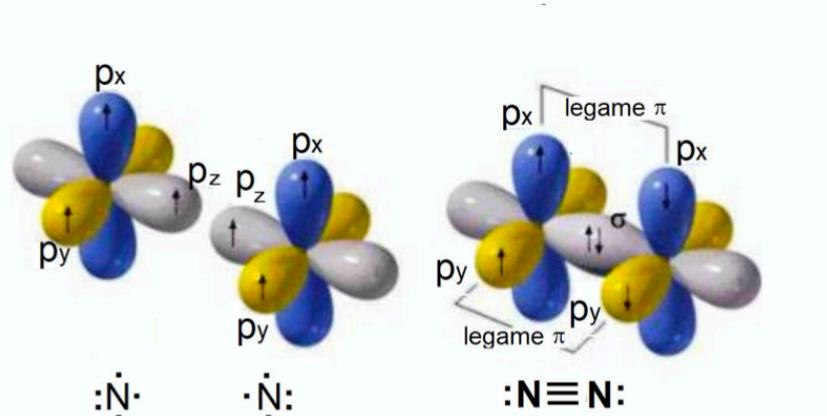
I legami sono tutti di tipo sigma, perché la loro densità elettronica ha simmetria cilindrica attorno all'asse di legame

Per quanto riguarda i legami **multipli**, si considerano anche i legami  $\pi$ , che avranno sovrapposizioni spaziali, esattamente come nella teoria dei MO.

Esempio: N<sub>2</sub>

Molecola di N<sub>2</sub>: :N:::N: (struttura di Lewis)

N: (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p<sub>x</sub>)<sup>1</sup> (2p<sub>y</sub>)<sup>1</sup> (2p<sub>z</sub>)<sup>1</sup>



$$\Psi_{\sigma} = c_1 [2p_z^A(1)2p_z^B(2) + 2p_z^A(2)2p_z^B(1)] \quad \text{legame } \sigma$$

$$\Psi_{\pi_x} = c_1 [2p_x^A(1)2p_x^B(2) + 2p_x^A(2)2p_x^B(1)] \quad \text{legame } \pi$$

$$\Psi_{\pi_y} = c_1 [2p_y^A(1)2p_y^B(2) + 2p_y^A(2)2p_y^B(1)] \quad \text{legame } \pi$$

Sovrapposizione di AO secondo la teoria VB

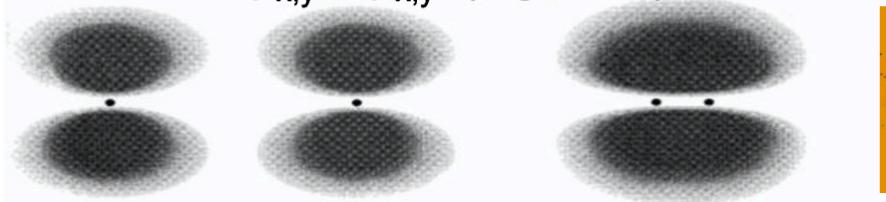
p + s (es: HF)



p<sub>z</sub> + p<sub>z</sub> (es: F<sub>2</sub>)



p<sub>x,y</sub> + p<sub>x,y</sub> (legami π)



Tuttavia, se guardassimo molecole con atomi diamagnetici, come BeH<sub>2</sub>, il modello VB non darebbe spiegazioni sulla loro formazione (in quanto Be ha una configurazione senza elettroni spaiati).

In tale caso è stato introdotto da Pauling nel 1931 il concetto di **promozione**, per cui un elettrone compie un salto energetico per ottenere la giusta configurazione elettronica. Pauling valutò che il dispendio energetico usato per la promozione fosse “ripagato” dall’energia liberata dalla formazione del legame (perciò il fenomeno è reputato spontaneo). Gli stati eccitati furono resi noti anche dalla spettroscopia.

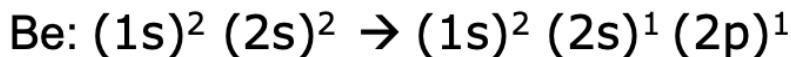
Esempio:



ma Be: (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup>

Be non ha elettroni spaiati → il modello VB non prevede la formazione di BeH<sub>2</sub>

Tramite la promozione di un elettrone dell’orbitale 2s ad un livello energetico 2p, si ottiene la giusta configurazione per formare i due legami sigma.



A questo punto però sorgeva un ulteriore problema, legato invece alla forma delle molecole; prendiamo per esempio la molecola NH<sub>3</sub>.



ma N: (1s)<sup>2</sup> (2s)<sup>2</sup> (2p<sub>x</sub>)<sup>1</sup> (2p<sub>y</sub>)<sup>1</sup> (2p<sub>z</sub>)<sup>1</sup>

N ha 3 elettroni spaiati → può formare tre legami σ con tre atomi di H ma essendo gli orbitali p perpendicolari tra loro ci aspettiamo angoli di legame di 90° ma non è così (VSEPR) → struttura piramidale triangolare.

A questo proposito fu introdotto un altro concetto, ossia quello dell’**ibridazione**, ossia Pauling ideò degli orbitali ibridi, in modo che si ottenessesse una certa simmetria nei legami.

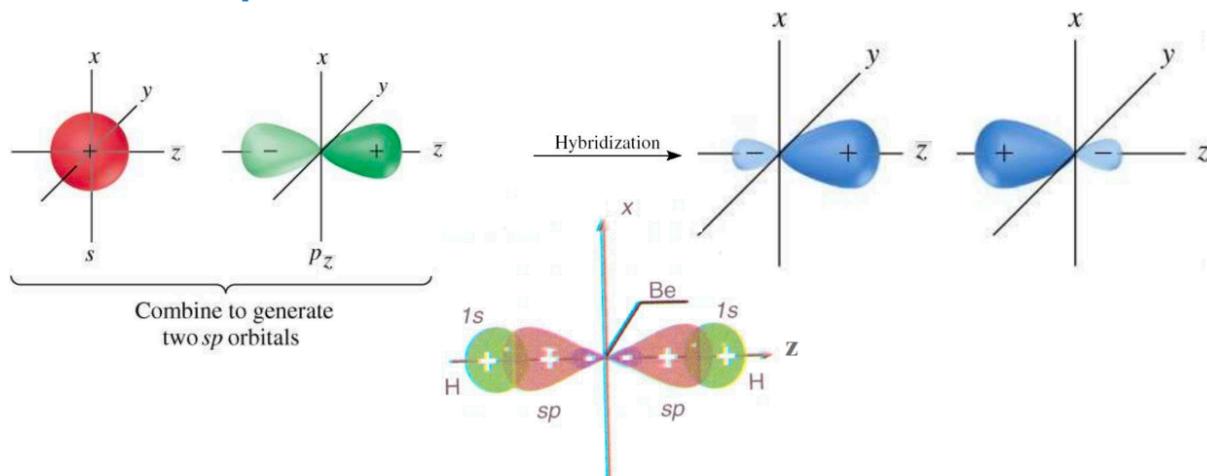
Quindi, l’ibridizzazione (o ibridazione) è un **procedimento di combinazione matematica** di un certo numero di orbitali di valenza (orbitali s, p, d) con contenuto energetico poco diverso di uno stesso atomo che permette di ottenere nuovi orbitali ibridi equivalenti (isoenergetici) con i lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami che l’atomo centrale di una o più molecole può formare con altri atomi.

1. Il numero degli orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali atomici puri usati nel processo di ibridazione.

2. I legami covalenti sono formati per:

- Sovrapposizione di orbitali ibridi con orbitali atomici
- Sovrapposizione di orbitali ibridi con altri orbitali ibridi

### Ibridazione sp



**Orbitali atomici ibridi sp (funzioni d'onda monoellettroniche)**

$$\begin{aligned}\chi_1(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2s + 2p_z] \longrightarrow \text{Be: } (1s)^2 (\chi_1)^1 (\chi_2)^1 \\ \chi_2(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2s - 2p_z]\end{aligned}$$

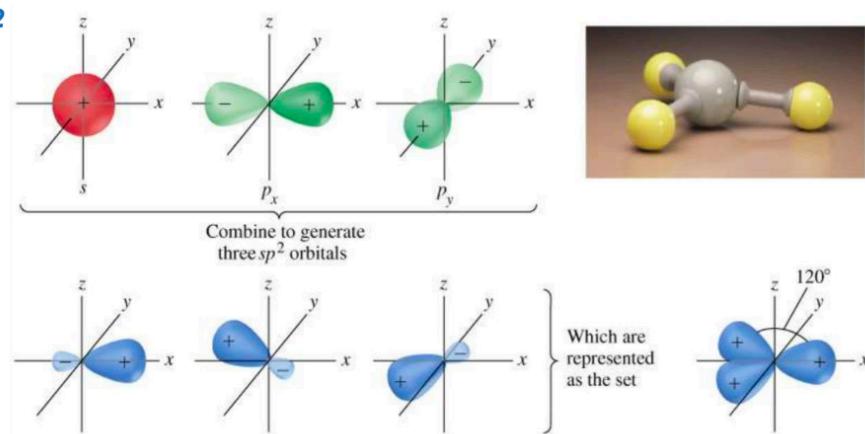
### Funzioni d'onda per le due coppie elettroniche di legame

(funzioni d'onda bi-elettroniche):

$$\begin{aligned}\Psi_{\sigma 1}(1,2) &= c_{1,2} [\chi_1(1)1s^H(2) + \chi_1(2)1s^H(1)] \\ \Psi_{\sigma 2}(3,4) &= c_{3,4} [\chi_2(3)1s^H(4) + \chi_2(4)1s^H(3)]\end{aligned}$$

13

### Ibridazione $sp^2$



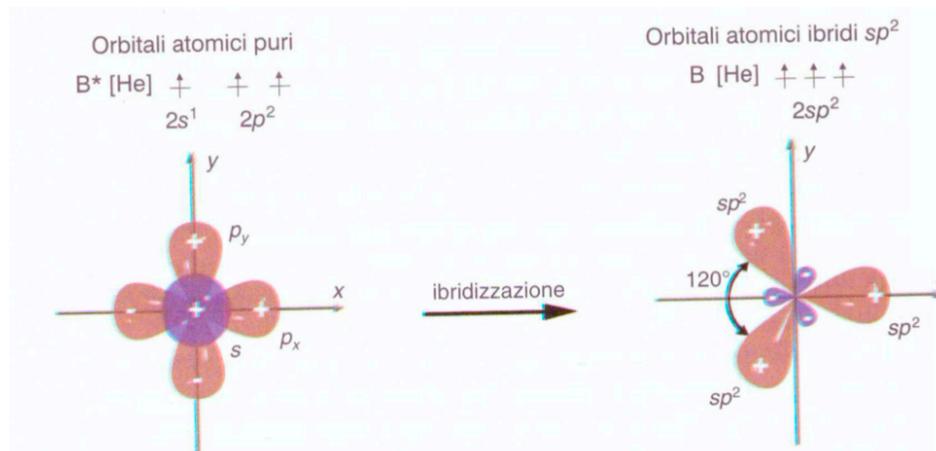
**Orbitali atomici ibridi  $sp^2$  (funzioni d'onda monoellettroniche)**

$$\chi_1(r) = 2s + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_y$$

$$\chi_2(r) = 2s + \sqrt{\frac{3}{2}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y$$

$$\chi_3(r) = 2s - \sqrt{\frac{3}{2}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y$$

## Ibridazione $sp^2$



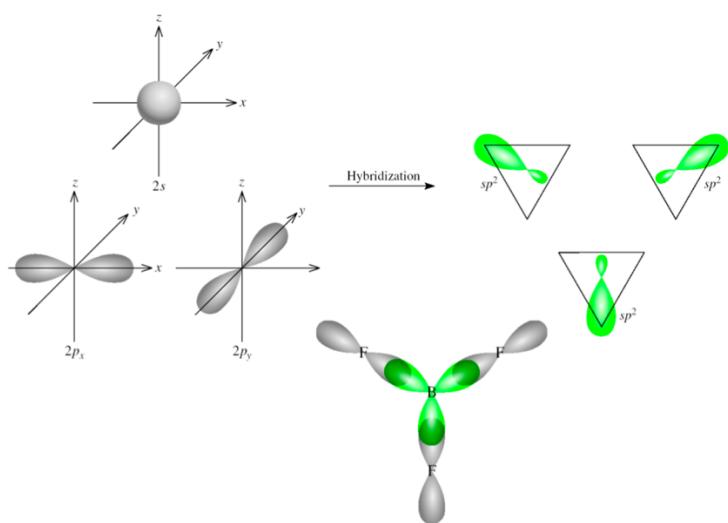
## Orbitali atomici ibridi $sp^2$ (funzioni d'onda monoelettroniche)

$$\chi_1(r) = 2s + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_y$$

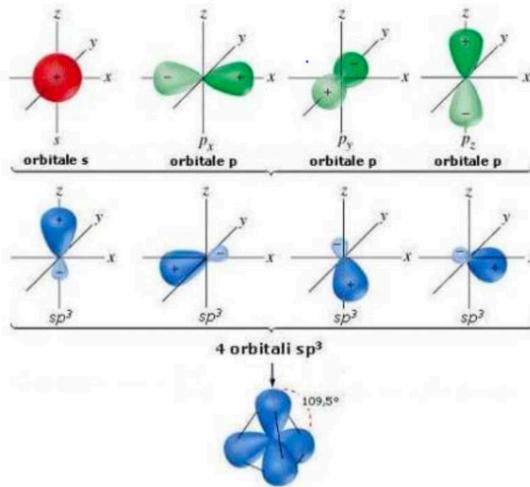
$$\chi_2(r) = 2s + \sqrt{\frac{3}{2}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y \quad \longrightarrow$$

$$\chi_3(r) = 2s - \sqrt{\frac{3}{2}} 2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} 2p_y$$

$$\text{B: } (1s)^2(\gamma_1)^1(\gamma_2)^1(\gamma_3)^1$$



## Ibridazione $sp^3$



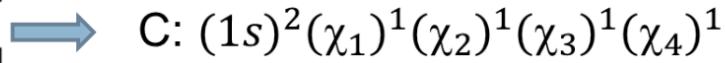
Orbitali atomici ibridi  $sp^3$  (funzioni d'onda monoelettroniche)

$$\chi_1(r) = \frac{1}{2}[2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z]$$

$$\chi_2(r) = \frac{1}{2}[2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z]$$

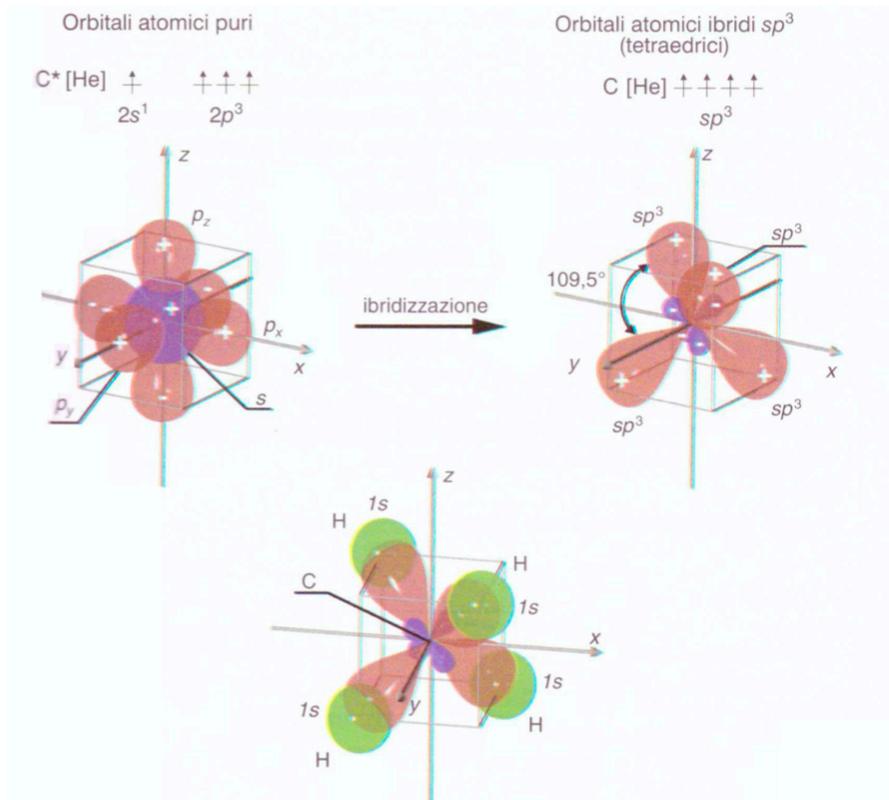
$$\chi_3(r) = \frac{1}{2}[2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z]$$

$$\chi_4(r) = \frac{1}{2}[2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z]$$

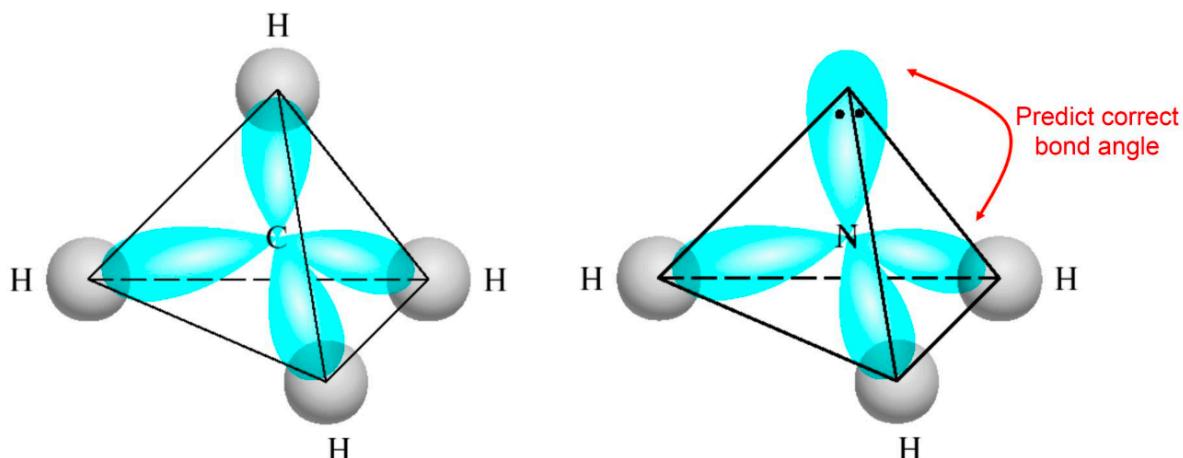


17

## Ibridazione $sp^3$



## Ibridazione $sp^3$



L'ibridazione  $sp^3$  con una (es:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , o due coppie solitarie ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_2$ , ..) spiega la struttura piramidale trigonale o angolare planare come casi particolari della geometria tetraedrica.

Altre considerazioni permettono di spiegare l'ampia variabilità degli angoli di legame ( $92^\circ$  -  $107^\circ$  ).

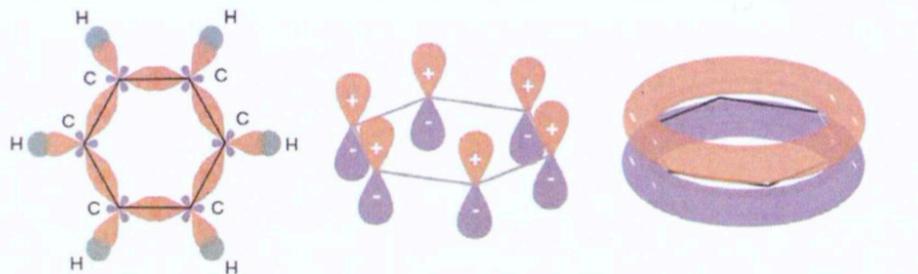
19

Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
$s, p$	$sp$	2		$\text{BeCl}_2$
$s, p, p$	$sp^2$	3		$\text{BF}_3$
$s, p, p, p$	$sp^3$	4		$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
$s, p, p, p, d$	$sp^3d$	5		$\text{PCl}_5$
$s, p, p, p, d, d$	$sp^3d^2$	6		$\text{SF}_6$

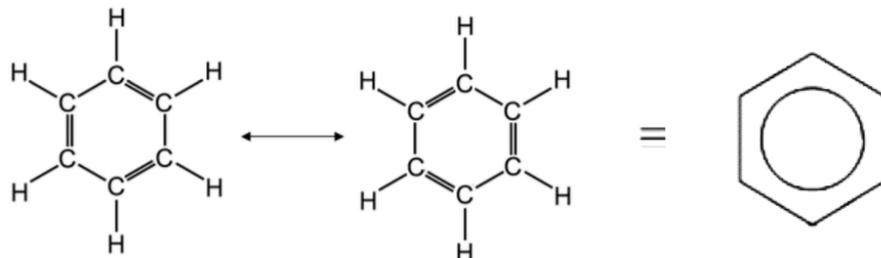
IN SINTESI QUINDI -----

Esempio:

### Molecola del benzene $C_6H_6$



3 orbitali ibridi  $sp^2$  di ciascun C formano tre legami  $\sigma$  (uno con H e 2 con due atomi di C). Mentre i 6 elettroni rimasti, descritti dagli orbitali  $2p_z$ , formano tre legami  $\pi$ . Il legame C-C risulta avere sempre la stessa lunghezza (139 pm) → gli elettroni  $\pi$  formano una nube elettronica a forma di ciambella sopra e sotto l'anello.



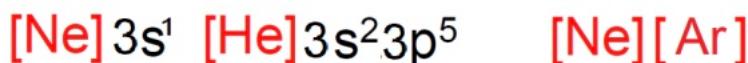
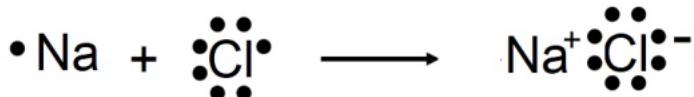
Strutture di risonanza

In conclusione:

La teoria **LCAO** è utile per descrivere gli stati elettronici della molecola in contesti dove si richiede la conoscenza dei **livelli energetici** (spettroscopia molecolare, fotochimica, etc.). La teoria **VB** è più adatta a descrivere la **struttura molecolare**. Le teorie **LCAO** e **VB** sono quindi complementari

## ○ LEGAME IONICO

Il legame ionico è un legame di natura elettrostatica che si ha tra un elemento fortemente elettropositivo con bassa energia di ionizzazione (metallo) e uno fortemente elettronegativo con elevata affinità elettronica (non metallo).

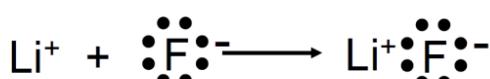
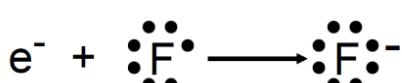
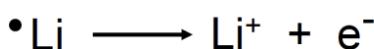
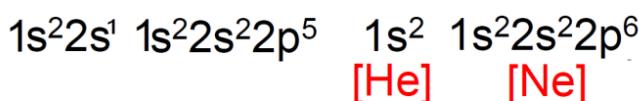
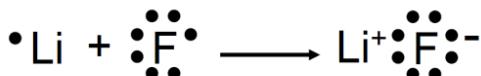


La reazione, a differenza di quanto si possa pensare, non è data da una singola coppia di atomi/ioni, ma raggiunge la sua stabilità maggiore nella formazione di un **reticolo cristallino**. Il reticolo cristallino è una struttura in cui ciascun ione attira verso di sé il maggior numero di ioni di segno opposto; ciò avviene in modo da minimizzare la repulsione tra ioni dello stesso segno.

La formula di reazione in questo caso perciò, indica solo il rapporto di combinazione tra gli ioni positivi e negativi, ma non rappresenta assolutamente la molecola di un composto.

Un classico esempio di **solido ionico** (ossia solido formato da legami ionici) è quello degli idruri.

Esempio:

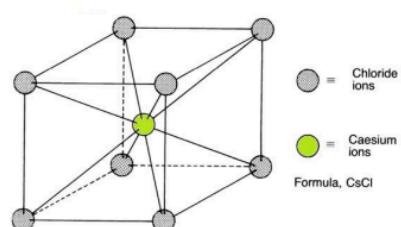


Gli idruri sono composti ionici, fortemente basici e violenti in soluzione acquosa

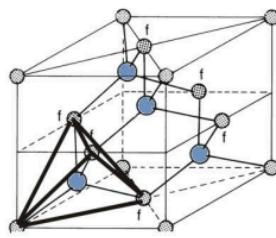
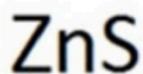
- Numero di coordinazione

La loro proprietà principale dei solidi ionici, che li caratterizza, è il **numero di coordinazione (NC)**, ossia il numero di ioni di segno opposto che circonda ogni catione. A parità di cariche, dipende dalla dimensione

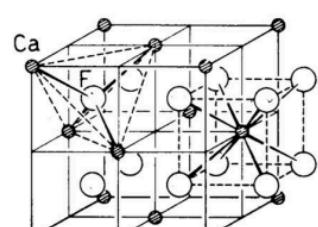
degli ioni. Serve per dedurre la forma di un solido ionico; seguono sotto alcuni esempi:



$$\text{NC} = 8$$



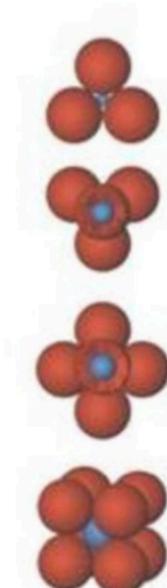
$$\text{NC} = 4$$



$$\text{NC} = 8$$

Attraverso il numero di coordinazione è possibile anche dedurre il rapporto tra il numero di ioni positivi e negativi:

Rapporto $r^+ / r^-$	Numero di coordinazione	Geometria
$>0,155$	3	trigonale plan
$>0,225$	4	tetraedrica
$>0,414$	6	ottaedrica
$>0,732$	8	cubica a corpo centrale



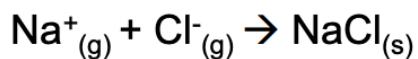
- Energia di Reticolazione

Un'altra proprietà molto importante che caratterizza i composti ionici è l'**energia di reticolazione ( $E_{ret}$ )**, che può essere:

-  $E_{ret}$  negativa: ossia l'energia che viene liberata nella formazione di una mole di sostanza solida partendo dagli ioni isolati allo stato gassoso.

-  $E_{ret}$  positiva: rappresenta l'energia che occorre fornire per portare a distanza infinita, allo stato gassoso, tutti gli ioni di una mole di sostanza solida.

Esempio: NaCl



-  $E_{ret}$  = Energia di reticolazione o reticolare

$E$  è l'energia potenziale

$Q_+$  è la carica del catione

$Q_-$  è la carica dell'anione

$r$  è la distanza fra gli ioni

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

<p>L'Energia Reticolare aumenta se <b><math>Q</math> aumenta</b> e/o se <b><math>r</math> diminuisce</b>.</p>	<p><u>Composto</u></p>	<p><u>Energia Reticolare</u> (kJ/mol)</p>
---	------------------------	---

<p>MgF<sub>2</sub></p>	<p>- 2957</p>	<p><math>Q:</math> +2,-1</p>
------------------------	---------------	------------------------------

<p>MgO</p>	<p>- 3938</p>	<p><math>Q:</math> +2,-2</p>
------------	---------------	------------------------------

<p>LiF</p>	<p>- 1036</p>	<p><math>r_{\text{F}^-} &lt; r_{\text{Cl}^-}</math></p>
------------	---------------	---

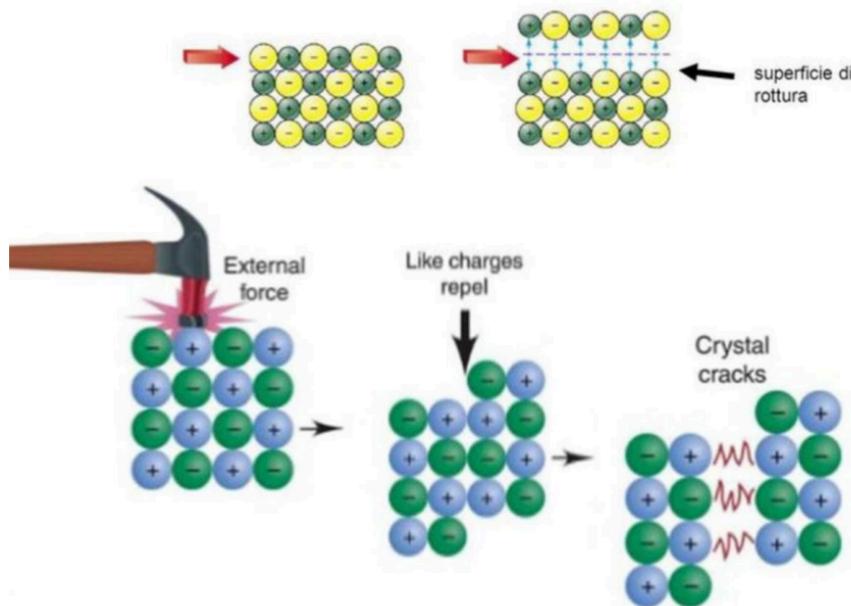
<p>LiCl</p>	<p>- 853</p>	
-------------	--------------	--

Nei composti ionici, dunque, la formula chimica non descrive una struttura molecolare, ma è una rappresentazione di comodo, che indica la proporzione esistente nel cristallo tra ioni positivi e negativi (formula minima). Venendo a mancare l'individualità molecolare la formula dà solo il rapporto stechiometrico catione/anione.

Nel caso del Cloruro di Sodio NaCl tale proporzione è di 1:1.

- **Allo stato solido**, sono duri, rigidi e fragili e **cattivi conduttori di elettricità**;
- Presentano **alte temperature di fusione e di ebollizione**
- **Allo stato fuso** gli ioni possono muoversi liberamente → **buoni conduttori di elettricità**;
- **Si sciolgono in solventi polari**, come l'acqua, portando a ioni solvatati che si muovono facilmente (soluzioni che conducono bene la corrente elettrica).
- **Non sono malleabili né duttili** perciò quando vengono deformati, gli ioni positivi (che erano circondati da un certo numero di ioni negativi), si trovano accanto ad altri ioni positivi; ne consegue una forte repulsione che porta alla frattura del materiale.

In particolare la fragilità dei solidi ionici è dovuta alla presenza in essi delle cariche positive e negative. Una sollecitazione meccanica provoca lo scorrimento dei piani, perciò le cariche uguali vengono a contatto. La notevole repulsione provoca la frattura.



### ○ LEGAME METALLICO

- È legame che si ha tra due metalli. Le principali proprietà dei metalli sono:

- Elevata conducibilità elettrica e termica (ossia le cariche sono libere di muoversi)
- Sono duttili, cioè possono essere trasformati in fili sottili e sono malleabili, cioè possono essere ridotti in lamine; infatti gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi del metallo di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura. Il comportamento dei metalli è opposto a quello dei solidi ionici. La duttilità inoltre indica una mancanza di orientazione fissa degli orbitali, ossia slittano tra di loro.
- Struttura compatta (elevato numero di coordinazione (12 o 8));
- Opacità cioè la mancanza di trasparenza (assorbimento delle radiazioni visibili) e la lucentezza caratteristica (riflessione della luce visibile)

- Descrizione qualitativa del legame: Modello a **nube elettronica** o **mare di elettroni**

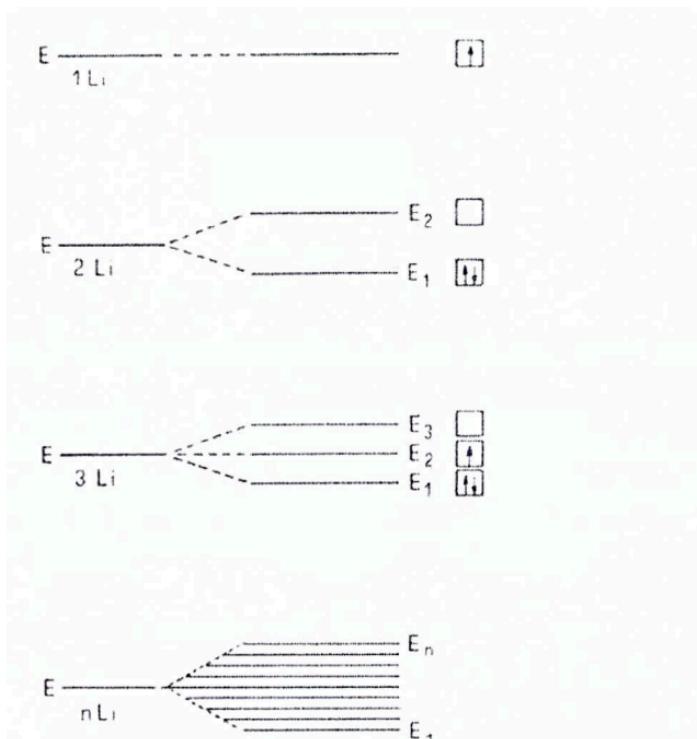
Si hanno insiemi di atomi che perdono elettroni di valenza, trasformandosi in cationi; questi ioni si impacchettano nel miglior modo possibile, creando così strutture geometriche ben definite.

Gli elettroni di valenza non appartengono più ai singoli atomi, ma si ha un insieme di ioni positivi immersi in un mare di elettroni.

### - Proprietà del legame metallico:



Il legame metallico è descritto quantisticamente dalla **teoria delle bande**, la quale si basa sulla teoria MO, la quale afferma che, nel momento in cui due atomi si legano, si ha la formazione di orbitali molecolari (uno di legame e uno di anti legame). Se ciò si estende ad un numero molto grande di atomi, si ottengono altrettante combinazioni lineari di orbitali atomici e di conseguenza MO; ciascuno di questi orbitali avrà un proprio livello energetico. Queste serie di livelli energetici sono dette **bande** di energia



Ad esempio, osserviamo il Litio. Se si combinano due o tre orbitali (in questo caso s), si ottengono altrettanti molecolari. Ma se andiamo a combinare un numero n (molto grande) di orbitali atomici, si ottiene una **banda di valenza**, ossia che comprende leganti e anti leganti.

Formazione di un cristallo di litio da atomi isolati.

Importante: N è un numero molto grande e sta a indicare una quantità di atomi, elettroni di valenza, orbitali molecolari, ...

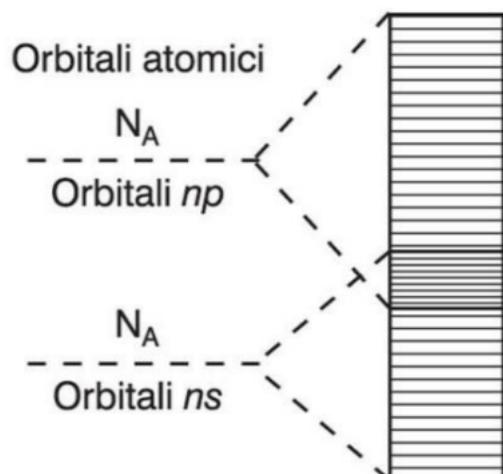
Ad esempio:

$$N_A = \text{N atomi}$$

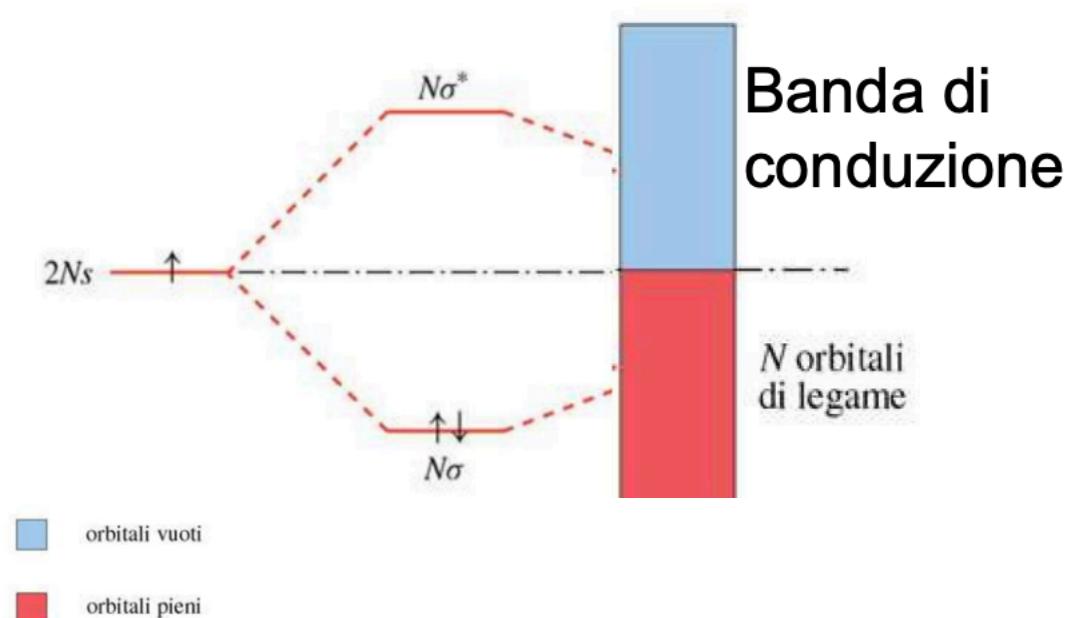
$2N_{MO}$  = Numero di orbitali molecolari pari (ossia che per ogni combinazione di due orbitali atomici, se ne ottengono 2 molecolari)

$4N_e^-$  = 4N elettroni di valenza (gli elettroni di valenza sono multipli di 4)

Se combino orbitali diversi (ad esempio ns e np), ognuno avrà la propria banda. Ovviamente gli orbitali molecolari derivanti da combinazioni di orbitali p, avranno bande di energia diverse.

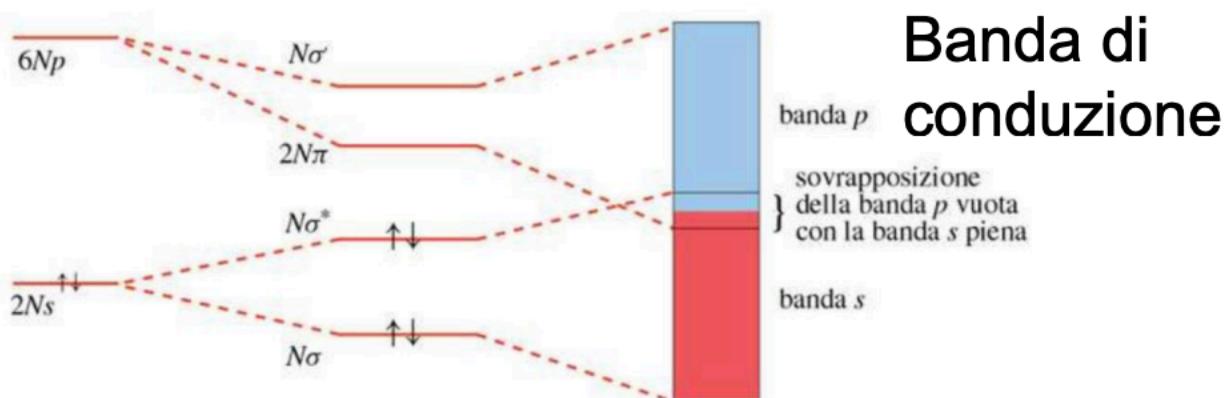


Esempio: metalli alcalini ( $ns^1$ )

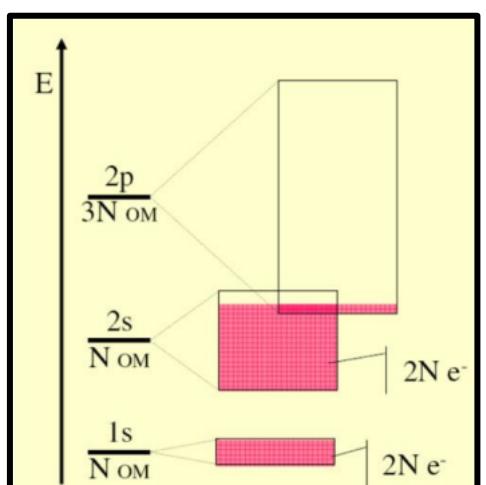


Come mostrato in figura, la banda relativa agli MO leganti, è riempita totalmente, mentre quella degli orbitali anti leganti è vuota. Quest'ultima è chiamata **banda di conduzione**, perché quando si ha una corrente, gli elettroni si eccitano ed accedono agli orbitali energetici superiori; ciò spiega non solo la conducibilità dei metalli, ma anche il colore (perché data la diversità degli stadi energetici nei metalli, la luce viene riflessa in modo diverso) e la lucentezza.

Esempio: metalli alcalino terrosi ( $ns^2$ )



Nel caso di una configurazione alcalino terrosa, si ha che i livelli energetici della banda p e la banda s si sovrappongono; questa sovrapposizione fa sì che in quella zona gli elettroni possano distribuirsi anche su orbitali p. La spettrografia mostra infatti che:



Si nota una porzione della banda p piena, mentre una della banda s rimane vuota. Questo perché p ed s hanno livelli energetici molto vicini

- Semiconduttori e Isolanti

Un metallo **isolante** è caratterizzato da una zona in cui si ha un salto energetico troppo grande, per permettere a un elettrone di raggiungere

l'orbitale molecolare di livello energetico superiore. La suddetta zona è nominata **Gap** (Zona proibita)

In altri metalli invece il gap non è tale da impedire il salto, questi metalli sono denominati **semiconduttori**.

In particolare:

- Isolanti = Gap > 400 kJ/mol

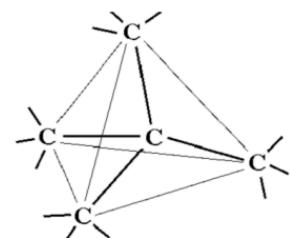
- Semiconduttori = Gap compreso tra 50 e 175 kJ/mol

Per sapere se si ha o meno sovrapposizione oppure gap, è opportuno ragionare dal punto di vista energetico.

Ad esempio tra s e p il divario energetico è molto piccolo, mentre tra s e d è grande. (ciò fa intuire che il gap è caratteristico dei metalli di transizione)

Seguono sotto alcuni esempi:

### C: (sp<sup>3</sup>) DIAMANTE



N atomi  
4N (sp<sup>3</sup>)  
4N e- valenza

Isolante

680 kJ/mol

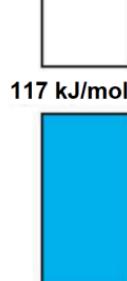
$\Delta E$

2 N<sub>MO</sub>  
vuoti

2 N<sub>MO</sub>  
pieni

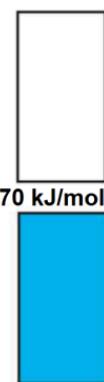
diamante

Semiconduttore



117 kJ/mol

silicio



germanio

70 kJ/mol

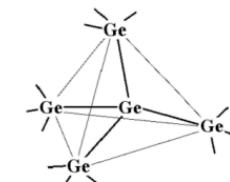
$\Delta E$

$\Delta E$

■ Bande di conduzione

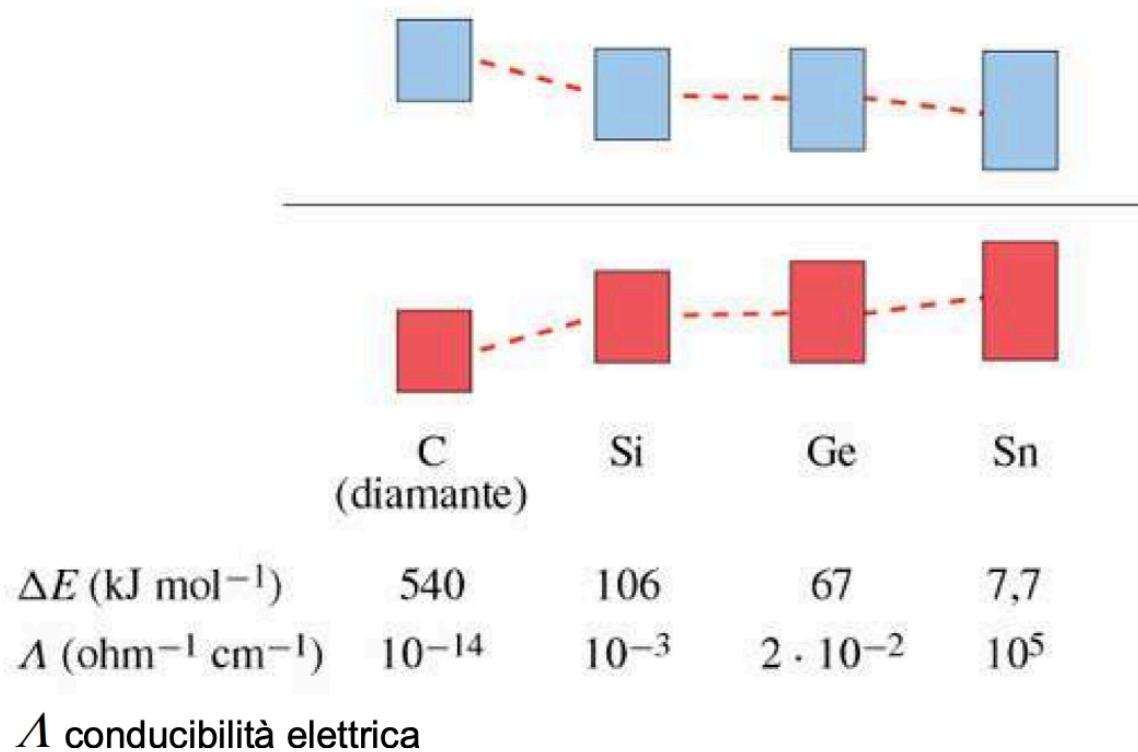
■ Bande di valenza

### Configurazione elettronica esterna: ns<sup>2</sup>np<sup>2</sup>

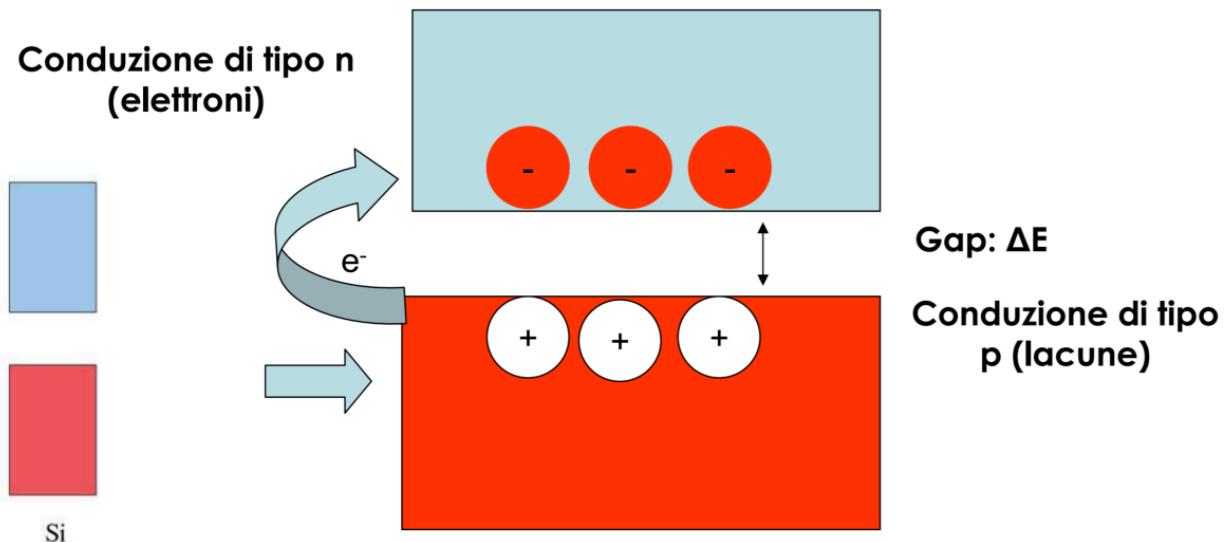


Isolanti: gap > 400 kJ/mol

Semiconduttori: 50 < gap < 175 kJ/mol



## Meccanismo di conduzione nei semiconduttori intrinseci



Irraggiamento ( $h\nu = \Delta E$ ) fotoconduzione

Eccitazione termica (termoconduzione): conducibilità  $\propto T$

# ○ I GAS

Lo stato gassoso è un fluido di molecole che gode di alcune proprietà:

- 1) Bassa viscosità (è una costante che misura la resistenza di un fluido allo scorrimento)
- 2) Mancanza di forma e volume propri (dato che occupa il recipiente)  
Questo perché le molecole gassose hanno maggiore energia cinetica, che energia di attrazione, perciò tendono a occupare tutto lo spazio disponibile.
- 3) Alta comprimibilità
- 4) Completa miscibilità (ossia se mischio due gas, non sarò più in grado di distinguere i due gas)

- GAS IDEALI (O PERFETTI)

Per un gas perfetto sono necessarie alcune condizioni o caratteristiche che lo identificano:

- 1) Molecole puntiformi (ciò significa che il volume del gas è trascurabile)
- 2) Assenza di interazioni intermolecolari (forze secondarie trascurabili)
- 3) Urti perfettamente elastici

I gas reali in genere possono essere approssimati a gas ideali, in condizioni fisiche e chimiche specifiche:

- Basse pressioni
- Alte temperature
- Interazioni molecolari deboli
- Atomi piccoli

Per descrivere un gas perfetto sono sufficienti tre variabili macroscopiche, ossia pressione, volume e temperatura; queste sono legate tra loro dall'**equazione di stato dei gas ideali**

$$PV = nRT$$

P è il valore della pressione del gas; (in atmosfere)

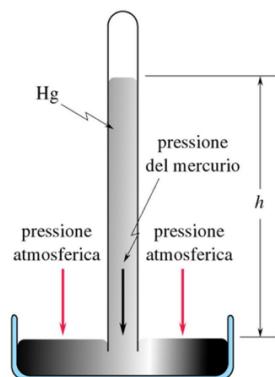
V è il volume occupato dal gas; (in Litri)

n è il numero di moli del gas;

R è la costante universale dei gas, il cui valore è funzione delle unità di misura adottate per esprimere le altre grandezze nell'equazione; questa vale  $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
(nel sistema internazionale invece R = 8.3143 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T è la temperatura assoluta del gas, generalmente espressa in Kelvin (K)

La pressione si può misurare in vari modi; nel SI si misura in Pascal, ma sono usate ampiamente anche le atm e i Torr



La pressione si misura in :

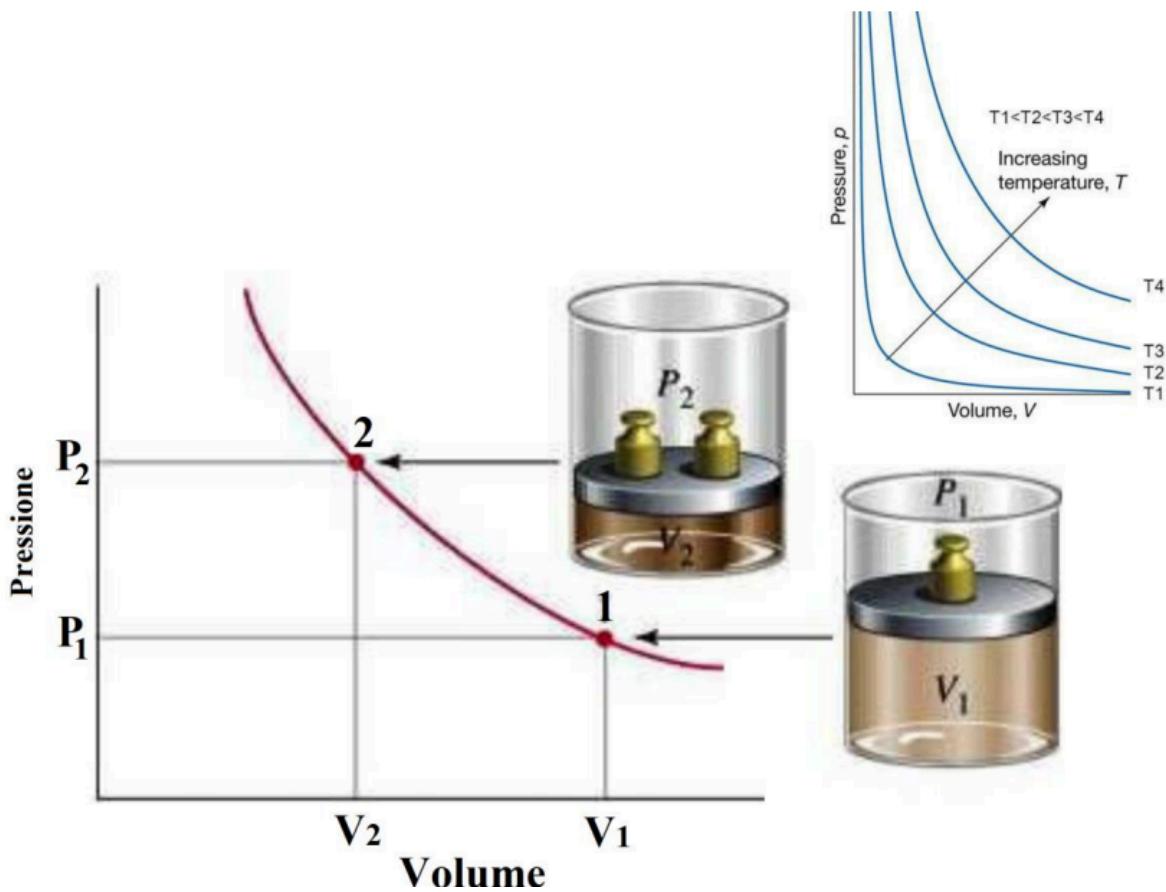
- Pascal (SI)
  - Atmosfere, atm
  - mmHg o Torr
- 1 Torr = 133.322 Pa  
1 atm = 101325 Pa  
1 atm = 760 Torr

Attraverso l'equazione di stato dei gas ideali, si può risalire ad una serie di leggi empiriche contenute in essa.

- Legge di Boyle

Describe le trasformazioni **isoterme**, ossia la relazione della variazione di pressione e volume a T, n costanti.

$$\text{Legge di Boyle } P_1 V_1 = P_2 V_2 ; \quad (PV)_{T,n} = K = \text{cost.}(T,n)$$



- Legge di Charles o Prima legge di Gay – Lussac

Describe le trasformazioni **isobare**, ossia la relazione della variazione di volume e temperatura, data P, n costanti.

$$\text{Legge di Charles } V_1 / T_1 = V_2 / T_2 ; (V/T)_{P,n} = K' = \text{cost. (P, n)}$$

ISOBARA = stessa pressione

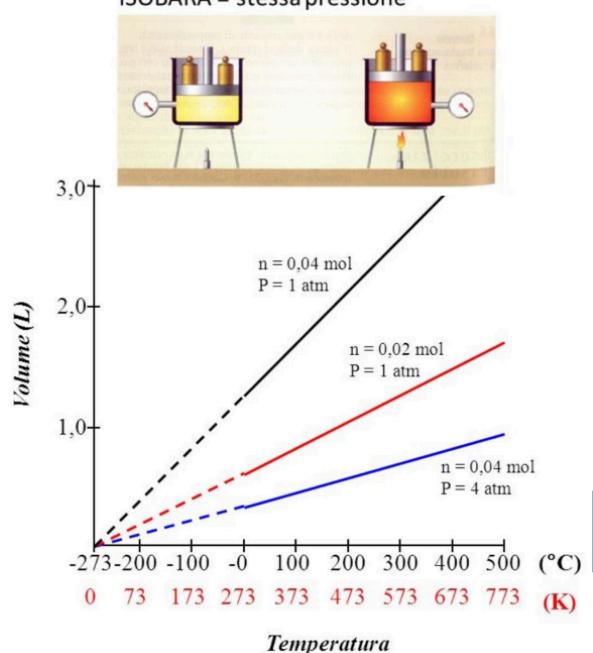
$$V = K' \cdot T \quad \text{a } P, n = \text{costanti}$$



**J. Alexandre César Charles**  
(1746 –1823) matematico,  
scienziato, inventore  
e pioniere dell'aeronautica francese



**Joseph Louis Gay-Lussac**  
(1778 –1850)  
fisico e chimico francese



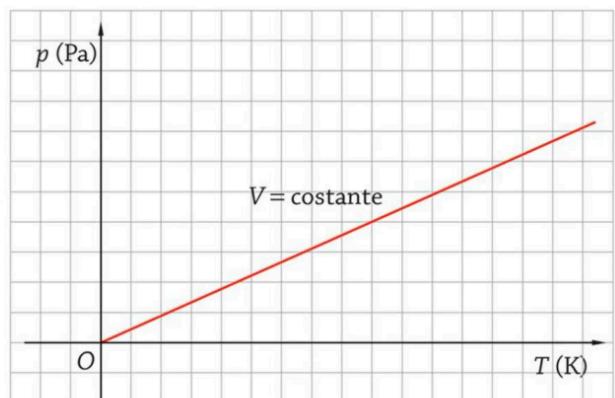
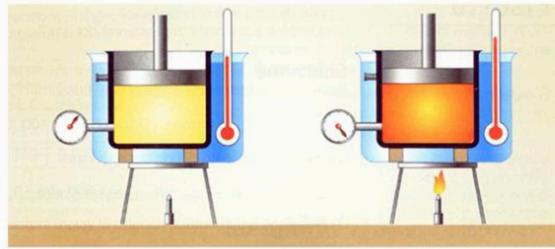
- Seconda Legge di Gay – Lussac

Describe le trasformazioni **isocore**, ossia che avvengono a volume e numero di moli costante.

$$\text{Legge di Gay Lussac } P_1 / T_1 = P_2 / T_2 ; (P/T)_{V,n} = K'' = \text{cost. (V, n)}$$

$$P = K'' \cdot T \quad \text{a } V, n = \text{costanti}$$

ISOCORA = stesso spazio, cioè stesso volume



- LEGGE DI AVOGADRO

Enunciato: “Volumi uguali di gas, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono un egual numero di molecole”

$$PV = n_A RT \quad PV = n_B RT \quad \rightarrow \quad n_A = n_B$$

Di conseguenza, una mole di qualunque gas, alle medesime condizioni di T e P, occupa lo stesso volume.

Sono dette condizioni normali o condizioni **standard**, le caratteristiche di un gas quando ha:

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

Il volume occupato perciò sarà dato da:

$$V = nRT/P = 1 \cdot 0.0821 \cdot 273.15 / 1 = 22.4 \text{ L}$$

Alcune considerazioni sulle proprietà dei gas:

$$PV = n \cdot R \cdot T$$

$$n = w/M$$

dove:

w = massa di gas (g)

M = massa molare del gas ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

da cui:

a)  $M = w \cdot R \cdot T / (P \cdot V)$

b)  $\rho = w/V = P \cdot M / (R \cdot T)$  densità del gas

c)  $\rho_A / \rho_B = M_A / M_B$

- PRESSIONI PARZIALI DI UN GAS

Data una miscela di gas A, B, C, ..., i la pressione della miscela è data dalla **Legge di Dalton**, che afferma che la pressione di una miscela gassosa è la somma delle pressioni parziali dei singoli gas.

$$P = P_A + P_B + P_C + \dots = \sum P_i$$

Ma se andiamo a ricavare la singola pressione parziale  $P_j$  dall'equazione di stato, si ottiene che:

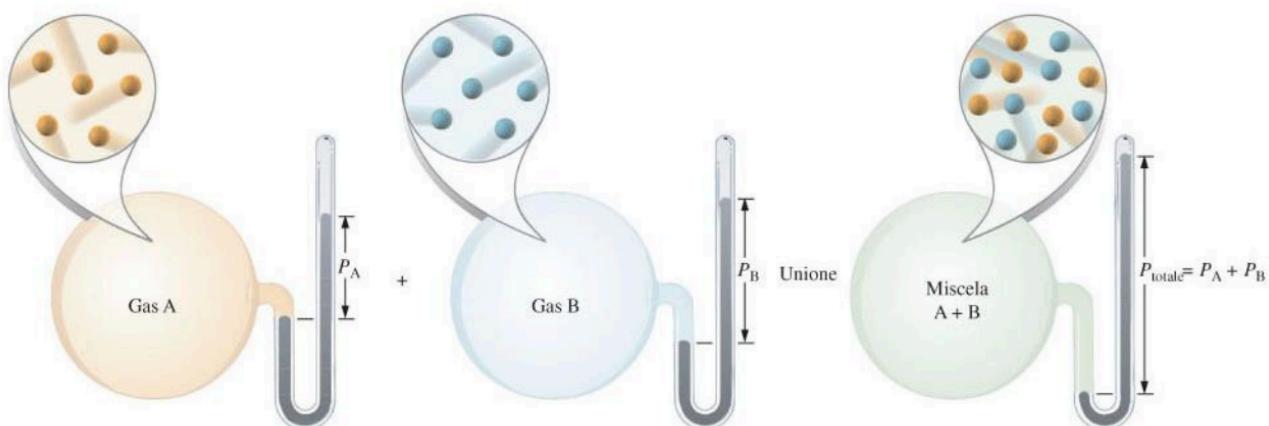
$$P_i = n_i (RT/V_{\text{tot}})$$

$$P = \sum P_i = \sum n_i RT/V_{\text{tot}}$$

$$P_j/P = n_j / \sum n_i = y_j$$

La pressione parziale di un gas j è data dal prodotto della sua frazione molare ( $y_j$ ) per la pressione totale P

$$P_j = y_j P$$



- MODELLO CINETICO DEI GAS

Il modello cinetico molecolare di un gas assume che le molecole di un dato gas sono in movimento costante e che le loro collisioni siano elastiche. Le collisioni delle molecole con le pareti del volume occupato producono la pressione del gas.

Se si applicano le leggi della meccanica classica all'equazione di stato, si ottiene la legge:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

$N$  = numero di molecole di massa  $m$   
(moli per numero di Avogadro)  
 $\overline{v^2}$  = velocità quadratica media (ossia la media dei quadrati delle velocità)

Il fatto che compare la media quadratica, indica che le molecole di un gas non abbiano tutte la stessa velocità.

Per una mole di gas  $N = N_A$ :

$$P \cdot V = 1/3 N_A m \overline{v^2}$$

$$\text{ma } P \cdot V = RT \rightarrow 1/3 N_A m \overline{v^2} = RT$$

$$\overline{E}_{\text{cin}} = \frac{1}{2} N_A m \overline{v^2} \quad \text{energia cinetica media per mole}$$

$$P \cdot V = 2/3 N_A (\frac{1}{2} m \overline{v^2}) \rightarrow 2/3 \overline{E}_{\text{cin}} = RT$$

$$\rightarrow \overline{E}_{\text{cin}} = 3/2 RT \quad (\text{per una mole})$$

$$\rightarrow \text{e per una molecola } \bar{\varepsilon}_{\text{cin}} = 3/2 RT/N_A = 3/2 kT$$

dove  $k$  = costante di Boltzmann =  $R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

L'energia cinetica di un gas ideale dipende solo dalla **T assoluta** ed è indipendente da  $P$ ,  $V$  e dalla natura del gas

a **T = 0 K** cessa il moto molecolare

Dall'energia cinetica media per molecola

$$\bar{\varepsilon}_{\text{cin}} = 3/2 RT/N_A = (\frac{1}{2} m \bar{v}^2)$$

$$\rightarrow \bar{v}^2 = 3RT/(mN_A) = 3RT/M$$

dove  $M$  = massa molare (g/mol)

$$v = (3RT/M)^{1/2} \quad \text{velocità di diffusione di un gas}$$

$v$  dipende non solo da  $T$  ma anche da  $M$

Nel SI:

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8.31 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$M \text{ in kg mol}^{-1}$$

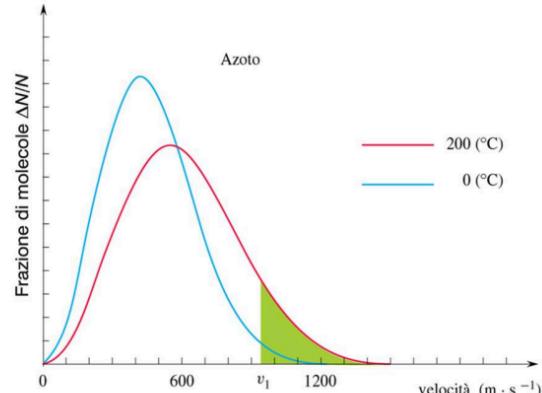
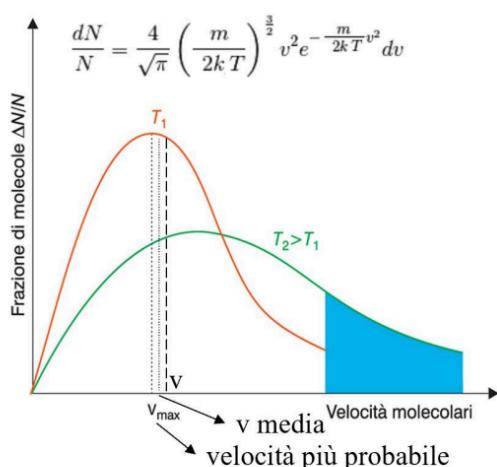
$$T \text{ in K}$$

$$\rightarrow v \text{ in m/s}$$

### - Distribuzione delle velocità molecolari

Maxwell valutò statisticamente la distribuzione delle velocità nelle particelle di gas con la funzione di distribuzione di velocità, che esprime la frazione di molecole  $\frac{\Delta N}{N}$  che possiedono una certa velocità.

A temperature più alte la velocità media è più alta e aumenta la frazione di molecole con velocità più elevate (agitazione termica)



$$v_{\max} = v \text{ corrispondente al punto di massimo}$$

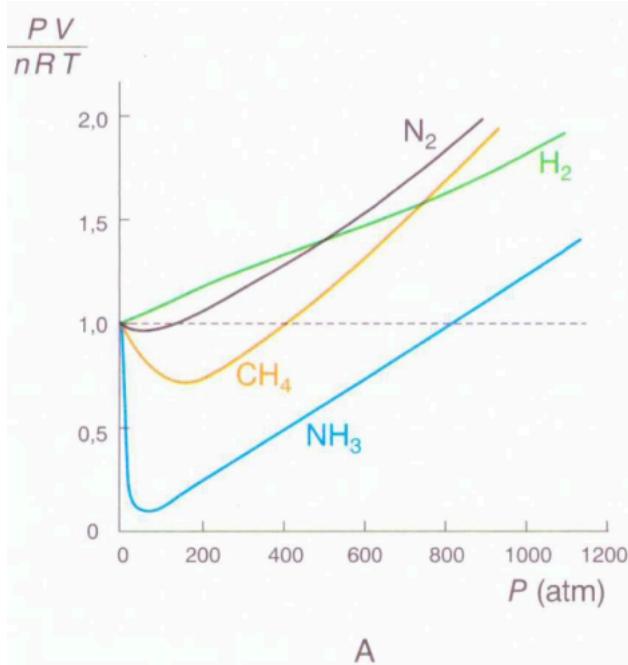
## ○ GAS REALI

Nel caso in cui un gas abbia comportamenti non ideali (ossia non soddisfi le condizioni di alta pressione o bassa temperatura), è necessario fare ricorso ad equazioni di stato più complesse.

I gas reali inoltre hanno particelle di dimensioni finite, non trascurabili e le molecole interagiscono tra loro in modo significativo.

La differenza di comportamento tra gas reali e ideali è ben evidenziata nell'equazione di stato per gas reali, dal **fattore di comprimibilità (z)**.

$$PV = z \cdot nRT$$



A

Nel grafico A è mostrato il fattore di comprimibilità per gas diversi, ad una stessa temperatura di 293 K.

Notiamo che all'aumentare della pressione, il fattore z aumenta.

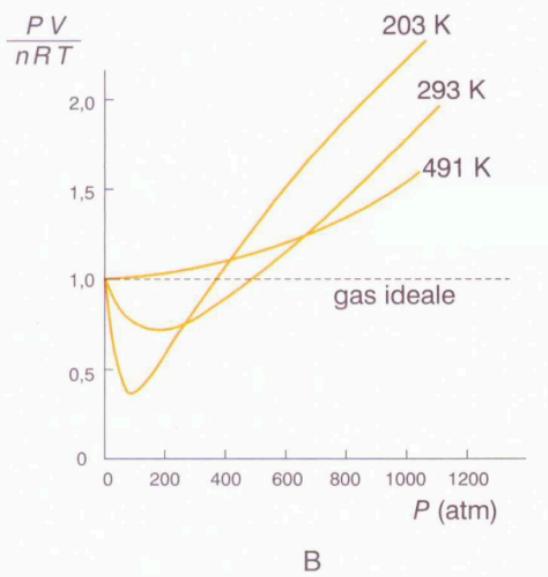
Inoltre è possibile osservare che z al variare della pressione può essere:

$z > 1$

$z < 1$

$z = 1$  (si ha il gas ideale)

Infine notiamo che alcuni gas sono più assimilabili a quelli ideali rispetto ad altri. Ad esempio NH<sub>3</sub> non è un buon gas ideale, perché fa legami ad idrogeno (forti), mentre il metano è un ottimo gas ideale perché ha forze secondarie deboli



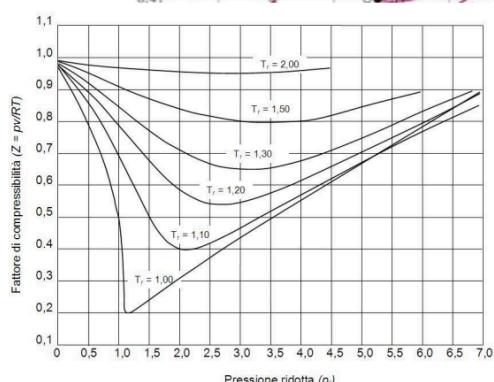
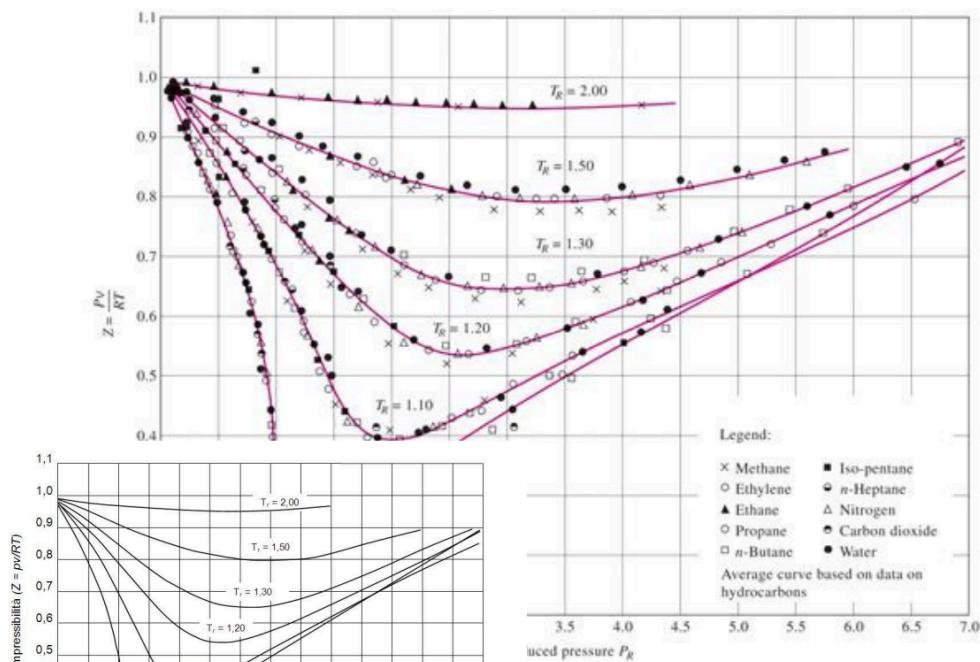
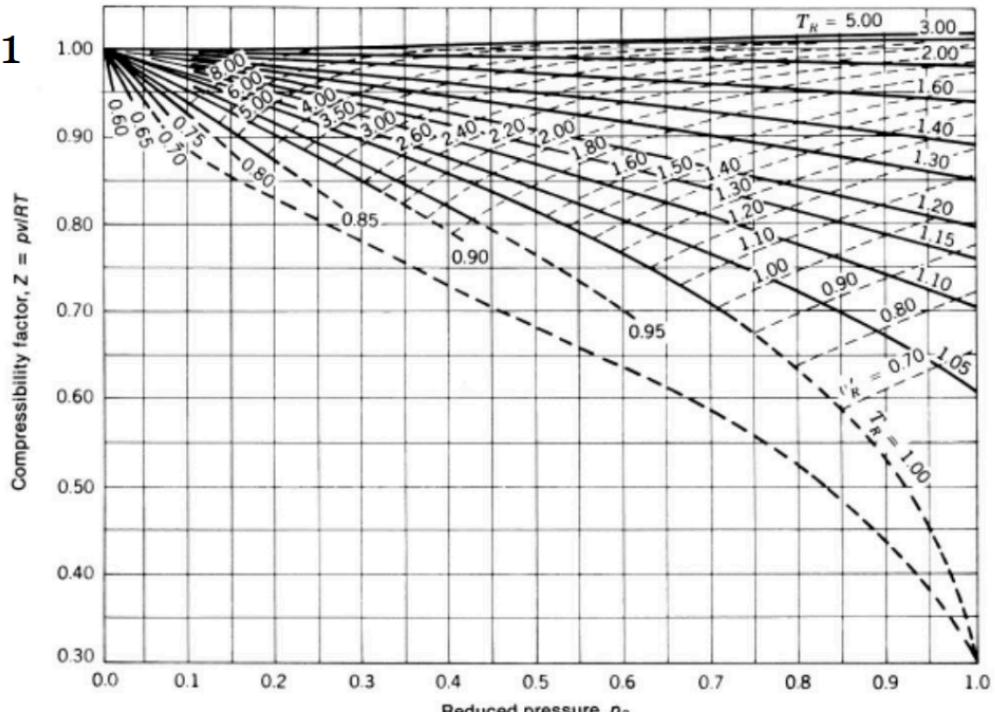
B

Nel grafico B, invece si osserva la variazione di z in funzione della pressione, per diverse temperature di uno stesso gas (CH<sub>4</sub>).

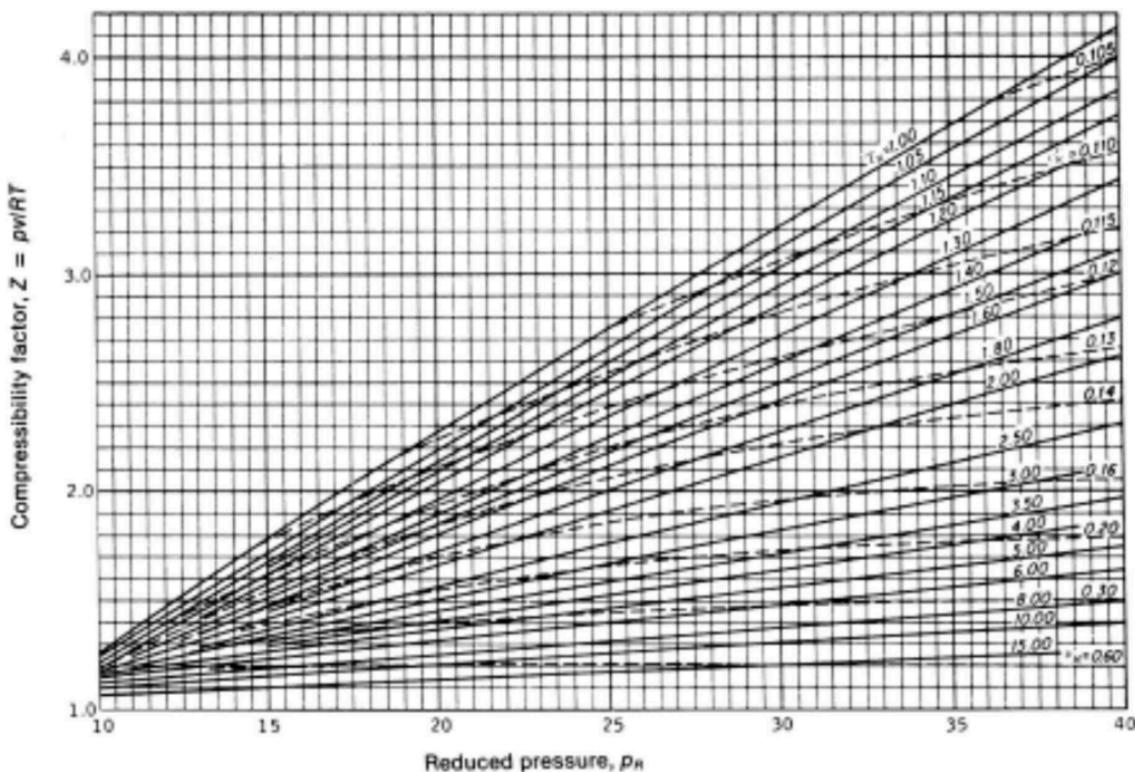
Notiamo che per valori di temperatura alti, la pressione ovviamente aumenta, mentre z si avvicina ad 1 per pressioni basse. Questo perché in genere i gas reali si hanno per temperature basse e pressioni molto alte.

$z$  è reperibile per alcuni gas in letteratura per diversi valori di temperatura e pressione, spesso si utilizzano gli andamenti generalizzati di  $z$  in funzione di **Temperatura ridotta ( $T/T_{\text{critica}}$ )** e **Pr (P/P<sub>c</sub>)** in forma grafica per bassa, media ed alta pressione.

$$P_r = P/P_c \leq 1$$



$$P_r \leq 7$$



*Figura T-3* Generalized compressibility chart,  $10 \leq P_r \leq 40$ . Source: E. F. Obert. *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1960.

$$10 \leq P_r \leq 40$$

Nel caso di **miscele gassose non ideali** la stima del volume molare specifico può essere fatta attraverso la **regola di Kay** che calcola le proprietà pseudocritiche della miscela come media ponderata delle proprietà critiche dei singoli componenti:

Temperatura pseudocritica:  $T'_c = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} + y_C T_{cC} + \dots = \sum_i^n y_i T_{ci}$

Pressione pseudocritica:  $P'_c = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} + y_C P_{cC} + \dots = \sum_i^n y_i P_{ci}$

dove  $y_i$  sono le frazioni molari dei componenti nella miscela.

...in analogia a quanto descritto per un gas puro, alla  $T$  e  $P$  date si individua il valore di comprimibilità  $\mathbf{z}$  e il conseguente volume molare specifico della miscela gassosa.

La stima ottenuta si avvicina maggiormente al dato reale nel caso di componenti apolari con proprietà critiche simili.

Tuttavia, il fattore di comprimibilità non è l'unico modo per esprimere l'equazione di stato dei gas reali.

- EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Nota bene:  $a$  e  $b$  sono le **costanti di van der Waals** e si determinano sperimentalmente e variano da gas a gas.

- 1)  $a \frac{n^2}{V^2}$  è la **pressione interna** (o pressione di coesione) e tiene conto del fatto che le interazioni tra molecole in un gas non sono più trascurabili, perciò è necessario aggiungere un fattore (per avvicinare la pressione ad un valore ideale)
- 2) ( $nb$ ) è detto **covolume** e tiene conto del fatto che un gas reale ha molecole di dimensioni finite, perciò si sottrae un valore per avvicinare il volume reale ad un valore idealizzato

Importante: queste equazioni (con z e van der Waals) si usano solo se si hanno pressioni eccessivamente alte e temperature molto basse, ossia quando si ha una probabilità di liquefazione del gas

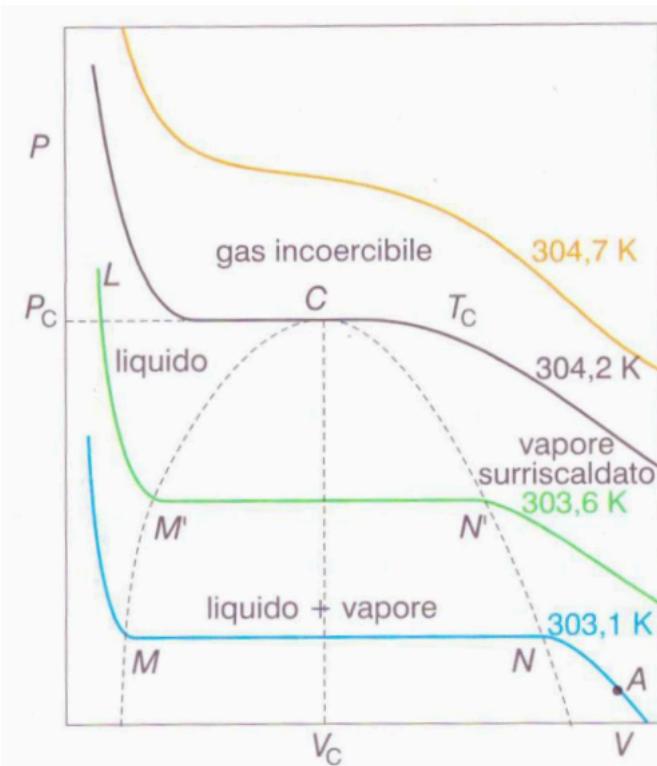
NOTA: Nelle reazioni chimiche in cui sono coinvolte specie gassose si utilizza normalmente l'equazione dei gas perfetti in quanto nelle condizioni di  $P$  e  $T$ , normalmente impiegate, l'utilizzo di tale equazione è un'approssimazione accettabile

- **Liquefazione di un gas:** trasformazione di un gas in liquido. Tale operazione si può ottenere tramite compressione (aumento di  $P$ ) e/o raffreddamento (abbassamento di  $T$ ).

Tuttavia non sempre è possibile liquefare un gas, infatti si hanno due condizioni sufficienti e necessarie per poter attuare questa procedura tramite i metodi sopra indicati.

- 1) **Temperatura critica (Tc):** temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare un gas per sola compressione.
- 2) **Pressione critica (Pc):** indica la pressione che si alla ad una temperatura critica.

Per comprendere meglio l'andamento di un gas a seconda di temperatura e pressione, si ha il **diagramma di Andrews**, nel piano  $P$ ,  $V$ .  
(sotto è riportato un esempio per CO<sub>2</sub>)



A ciascuna curva corrisponde una temperatura costante. Si nota che si ha una linea tratteggiata che delimita un'area. La linea è definita dalle variabili  $V_c$  e  $P_c$  (ossia alla temperatura critica).

Osserviamo che quando le temperature si trovano al di sopra di quella critica, risulta impossibile la formazione di liquido, che inizierà a formarsi esattamente nel punto M e raggiungerà il suo massimo valore nel punto N.

Oltre un certo volume  $V(N)$  non si avrà più formazione di un liquido, ma di vapore surriscaldato.

Si definisce **vapore** una specie gassosa che si trova a  $T$  al di sotto della sua  $T_C$  che può essere portato allo stato liquido (condensazione) per semplice compressione; mentre **gas** è una specie gassosa che si trova a  $T$  al di sopra della sua  $T_C$  che **NON** può essere portato allo stato liquido per compressione.

In pratica è d'uso attribuire il nome di vapore (per esempio, vapor d'acqua, alcol etilico, ammoniaca) a quelle specie gassose che presentano  $T_c$  nettamente al di sopra della  $T$  ambiente e gas, invece (per esempio, ossigeno, azoto) a quelle specie con  $T_c$  nettamente al di sotto della  $T$  ambiente (per esempio, l'idrogeno ha  $T_c$  di  $-240^\circ\text{C}$ ).

Sotto è riportata una tabella con le più comuni temperature critiche di gas.

Gas	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_c$ (atm)
He	-268	2,3
$\text{H}_2$	-240	12,8
$\text{N}_2$	-147	33,5
$\text{O}_2$	-119	49,7
$\text{CH}_4$	-82,8	45,6
$\text{CO}_2$	31	72,8
$\text{NH}_3$	132,6	111,5
$\text{H}_2\text{O}$	374	217,7

La  $T_c$  è indicativa dell'intensità delle forze attrattive intermolecolari: se queste forze sono molto deboli (elio e idrogeno) la  $T_c$  è molto bassa e la liquefazione è un processo molto difficile; se invece tali forze sono significative ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ ) la  $T_c$  è elevata e il processo di liquefazione molto più semplice.

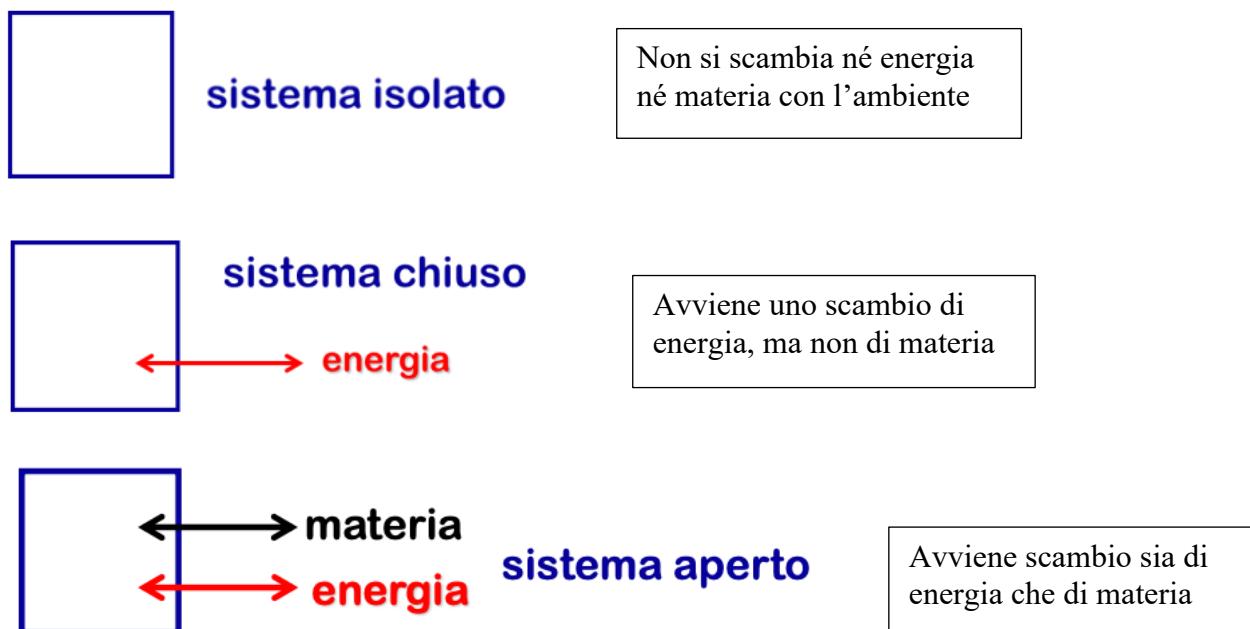
## • TERMODINAMICA

La termochimica è una branca della termodinamica, ossia un'applicazione fisica che riguarda le proprietà macroscopiche della materia. Più precisamente:

- La **termodinamica** studia e descrive le trasformazioni termodinamiche indotte dal calore e dal lavoro in un sistema termodinamico, in seguito a processi che coinvolgono cambiamenti delle variabili di stato temperatura ed energia.
- La **termochimica** invece studia il calore che entra in gioco in una reazione chimica.

Seguono una serie di definizioni che aiutano a comprendere la terminologia usata in termodinamica:

- **Sistema**: porzione dell'universo che noi prendiamo in considerazione per analizzare un processo (talvolta abbiamo dei confini fisici, come ad esempio le pareti di un recipiente, altre volte i confini sono virtuali, ossia non definiti fisicamente). Tutto ciò che non fa parte del sistema è definito **ambiente**. Si hanno principalmente tre tipologie di sistema:

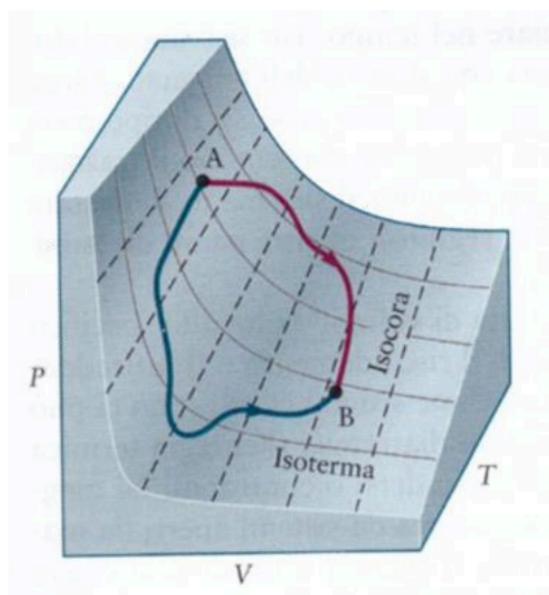


Esistono altri tipi di sistemi, come ad esempio il **sistema adiabatico**, nel quale non avviene scambio di calore (ossia non si scambia energia termica), ciò avviene entro particolari limiti fisici, chiamati **pareti adiabatiche**.

In generale una parete è tutto ciò che stabilisce un confine fisico tra ambiente e sistema; esistono ad esempio **pareti rigide** (che non permettono scambio di energia meccanica).

- **Stato termodinamico** è la condizione macroscopica di un sistema le cui proprietà sono mantenute a valori costanti nel tempo.

Sotto è mostrato graficamente il significato dei diversi stati fisici in un percorso (o processo) termodinamico

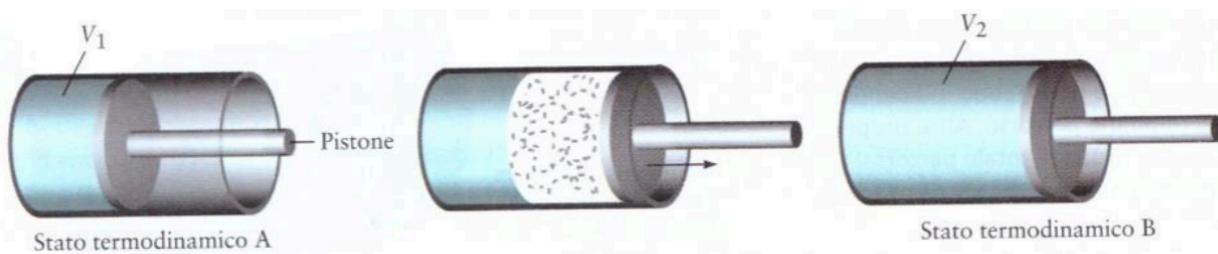


La superficie  $P\text{-}V\text{-}T$  di 1 mol di gas ideale. Ogni punto della superficie rappresenta una combinazione di valori di pressione ( $P$ ), volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ), definiti dall'equazione di stato dei gas ideali. Lungo una isoterma ( $T$  costante) la pressione varia inversamente al volume; lungo una isocora ( $V$  costante) il volume varia linearmente con la temperatura. Nella figura sono descritti due processi che collegano gli stati A e B lungo percorsi che soddisfano l'equazione di stato in ogni punto.

$$PV = nRT$$

- **Processo termodinamico**: processo che modifica lo stato termodinamico di un sistema. Si parte da un particolare stato di equilibrio e si conclude con il raggiungimento di un altro stato di equilibrio.

Nella figura sono rappresentati due percorsi (processi) che collegano gli stati A e B costituiti da stati di equilibrio (i punti sono tutti sulla superficie  $P\text{-}V\text{-}T$  che soddisfa l'equazione di stato dei gas ideali). Tali processi sono **reversibili**, nel caso in cui ciò non accade si hanno processi **irreversibili**. Esempio di espansione irreversibile di un gas (ossia in cui l'equazione di stato non è rispettata)



Fasi di un'espansione irreversibile di un gas da uno stato iniziale (a) di volume  $V_1$  ad uno stato finale (c) di volume  $V_2$ . Nello stadio intermedio (b) il gas non si trova all'equilibrio; a causa della turbolenza, non è possibile definire la pressione e la temperatura.

- **Funzione di stato:** proprietà del sistema determinata unicamente dal suo stato termodinamico. Volume, pressione, temperatura, energia interna U, ... sono esempi di funzioni di stato.

$$\Delta V = V_f - V_i \quad \Delta P = P_f - P_i \quad \Delta T = T_f - T_i \quad \Delta U = U_f - U_i$$

Le funzioni di stato misurano le variazioni di uno stato termodinamico e sono indipendenti dal percorso seguito.

- **Lavoro:** prodotto della forza esterna che agisce su un corpo x e la distanza percorsa nella direzione della forza.

$$w = F(r_f - r_i) \quad (\text{forza } F \text{ nella direzione dello spostamento})$$

$$w = F(r_f - r_i) = Ma(r_f - r_i)$$

$$(r_f - r_i) = \left(\frac{v_f + v_i}{2}\right)t \quad a = (v_f - v_i)/t$$

$$\text{Sostituendo ..... } w = M \left(\frac{v_f - v_i}{t}\right) \left(\frac{v_f + v_i}{2}\right) t = \frac{M}{2} v_f^2 - \frac{M}{2} v_i^2 = \Delta e_{\text{cinetica}}$$

Esempio: Prendiamo un gas ad una certa pressione (P), chiuso in un cilindro pistone di area A e massa trascurabile.

In questo caso avremo che il lavoro darà dato dalla forza che spinge il pistone verso il basso (ossia la forza peso) e la variazione del volume (ossia dell'altezza del pistone).

$$w = Mg(h_f - h_i) = Mg\Delta h = \Delta e_{\text{potenziale}}$$

Questo tipo di lavoro, molto importante in chimica, è chiamato **lavoro pressione-volume**, indicato dall'espressione che segue:

$$w = -F_{est}(h_2 - h_1) = -P_{est}A \Delta h$$

$$w = -P_{est} \Delta V +$$

Avremo perciò due casi:

- 1) Nel caso in cui la pressione esterna è maggiore di quella esercitata dal gas, allora il gas verrebbe compresso e si avrebbe una variazione del volume negativa; ne consegue un lavoro positivo ( $w > 0$ )
- 2) Nel caso contrario invece, la pressione interna farebbe espandere il gas e quindi variare positivamente il volume; ne consegue un lavoro negativo ( $w < 0$ )

Il lavoro è misurato in Joule e quindi dimensionalmente rappresenta un'energia:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = \text{kg m}^2/\text{s}^2$$

In alternativa, l'unità di misura usata largamente in chimica è la **caloria**, definita come la quantità di calore necessaria per aumentare la temperatura di un grammo di acqua da 14,5 °C a 15,5 °C.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

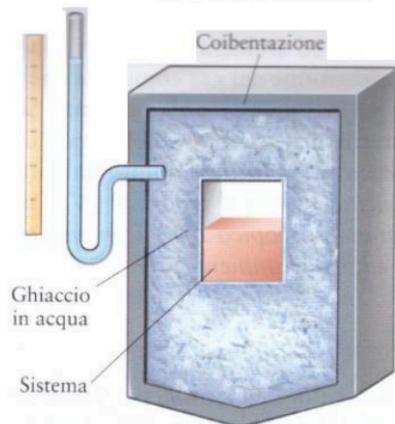
- **Calore**: è l'energia trasferita in virtù di una differenza di temperatura tra sistema e ambiente, rappresenta un mezzo per variare l'energia interna di un sistema senza interazione di tipo meccanico. Quando un corpo caldo è messo in contatto con uno più freddo, le temperature dei due corpi varieranno finché non diventano uguali (Temperatura di equilibrio).

L'unità di misura del calore è Joule ed in generale lo strumento utilizzato per misurare il calore è il **calorimetro**.

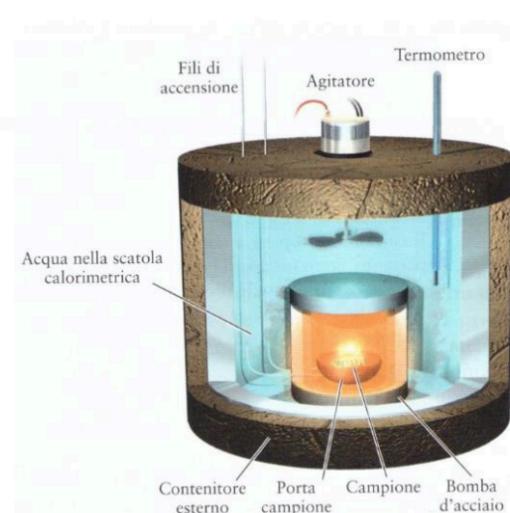
**Calorimetria**: insieme delle tecniche di misurazione delle quantità di calore cedute o assorbite durante reazioni chimiche, passaggi di stato e altri processi chimici e fisici al fine di determinare i calori specifici, le capacità termiche, i calori latenti relativi alle sostanze, ai corpi e ai processi in esame...

Ha avuto inizio con l'esperienza di Joule per la determinazione dell'equivalente meccanico della caloria, esperienza basata sull'accettazione del principio di conservazione dell'energia e della completa equivalenza tra calore e lavoro meccanico.

Calorimetro a ghiaccio.

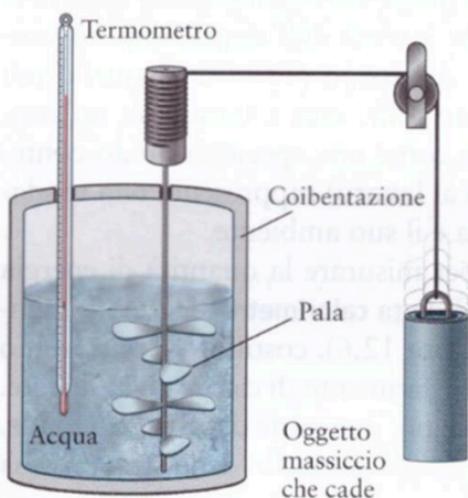


Quando il ghiaccio fonde, il volume della miscela acqua-ghiaccio diminuisce e questa variazione può essere letta sulla scala a sinistra.



Il calorimetro a combustione è chiamato anche "bomba calorimetrica"; la reazione di combustione che viene realizzata al suo interno è condotta a volume costante.

La vera e propria definizione di calore, deriva da un esperimento condotto da Joule e Mayer nel 1840, con il quale dimostrarono che la temperatura di una sostanza poteva essere innalzata sia fornendo calore che compiendo lavoro.



Il peso che cade fa girare una pala, che produce lavoro sul sistema (l'acqua) causando un aumento della sua temperatura.

- **Capacità termica**: è una proprietà estensiva della materia, ossia che cambia a seconda della quantità presa in esame. È definita come il rapporto tra il calore scambiato (acquistato o ceduto) e la variazione di temperatura.

$$\text{Capacità termica, } C = \frac{\text{calore acquistato o ceduto}}{\text{variazione di temperatura}} = \frac{q}{\Delta T}$$

La capacità termica si misura in [J/K]

Se divido la capacità termica per la massa, ottengo la **capacità termica specifica** o **calore specifico**, una proprietà intensiva misurata in [J/(gK)]

$$\text{Capacità termica specifica, } c_s = \frac{C}{M}$$

Dall'espressione della capacità termica è possibile ricavare la quantità di calore scambiato (q)

$$q = C\Delta T = Mc_s\Delta T$$

Esiste infine un'ultima espressione della capacità termica, ossia la **capacità termica molare**, usata quasi sempre nelle operazioni di gas.

$$\text{Capacità termica molare, } c_m = \frac{C}{n} \quad q = C\Delta T = nc_m\Delta T$$

$c_m$  è una proprietà intensiva [J/(mol·K)]

- **Energia interna (U)**: contenuto di energia totale di un sistema. Non siamo in grado di calcolarla in maniera assoluta, ma possiamo solamente misurare la sua variazione.

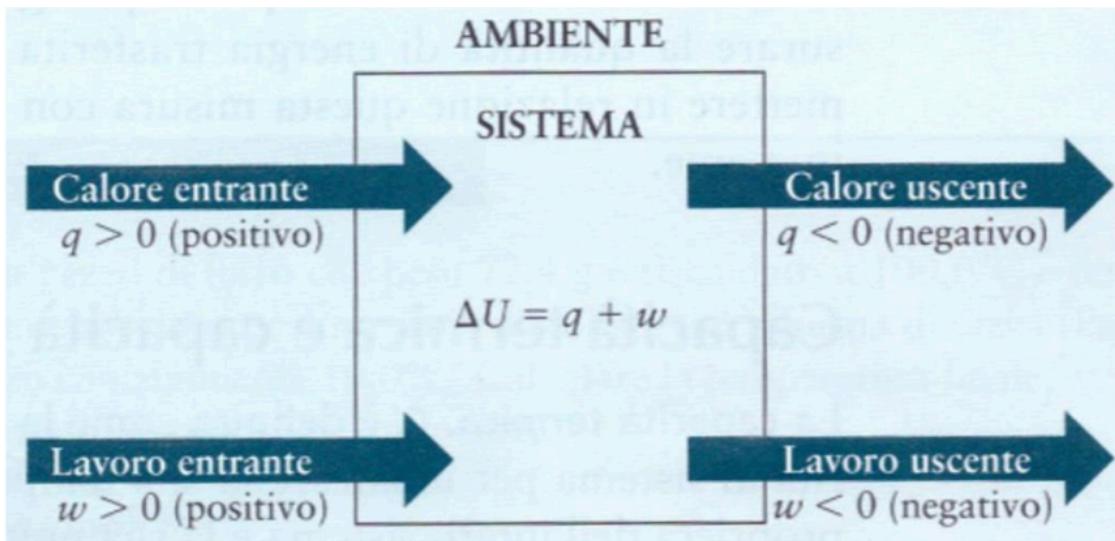
- PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

“La variazione dell'energia interna di un sistema è data dalla somma del calore scambiato tra ambiente e sistema e del lavoro”

$$\Delta U = q + w$$

**Importante:** L'energia interna è la stessa sia per trasformazioni reversibili che irreversibili (vedi secondo principio)

L'energia interna perciò è a tutti gli effetti una funzione di stato, perché la sua variazione è indipendente dal percorso effettuato, anche se q e w dipendono individualmente dal percorso del processo.



Osservazione:

$$q_{sistema} = -q_{ambiente}$$

$$w_{sistema} = -w_{ambiente}$$

↓ sfruttando il 1° principio

$$\Delta U_{sistema} = -\Delta U_{ambiente}$$

↓

$$\Delta U_{universo} = \Delta U_{sistema} + \Delta U_{ambiente} = 0$$

Si deduce quindi, che l'energia totale dell'universo termodinamico rimane invariata, perciò si conserva.

- Capacità termica a volume e pressione costante

Per i sistemi gassosi vi è differenza tra la capacità termica a volume e a pressione costanti,  $C_V$  e  $C_P$  mentre per i solidi e i liquidi risulta solitamente trascurabile date le piccole espansioni o contrazioni a cui possono andare incontro per riscaldamento o raffreddamento.

Considerando una variazione di temperatura, si ottiene che:

## 1) Volume costante

$$q_v = C_v \Delta T = n c_v \Delta T$$

A fronte della formula sopra elencata, avremmo che se V rimane costante (come nel calorimetro), il lavoro sarà uguale a zero (perché  $w = p\Delta V$ ); quindi per il primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = q_v \text{ (calore a volume costante)}$$

Quindi:

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

L'energia interna perciò **dipende solamente dalla temperatura** (e dal numero di moli).

In una trasformazione isoterma ad esempio, la variazione di temperatura sarà nulla e quindi anche la variazione di energia interna sarà zero ( $q = w$ ).

## 2) Pressione costante

$$q_p = C_p \Delta T = n c_p \Delta T$$

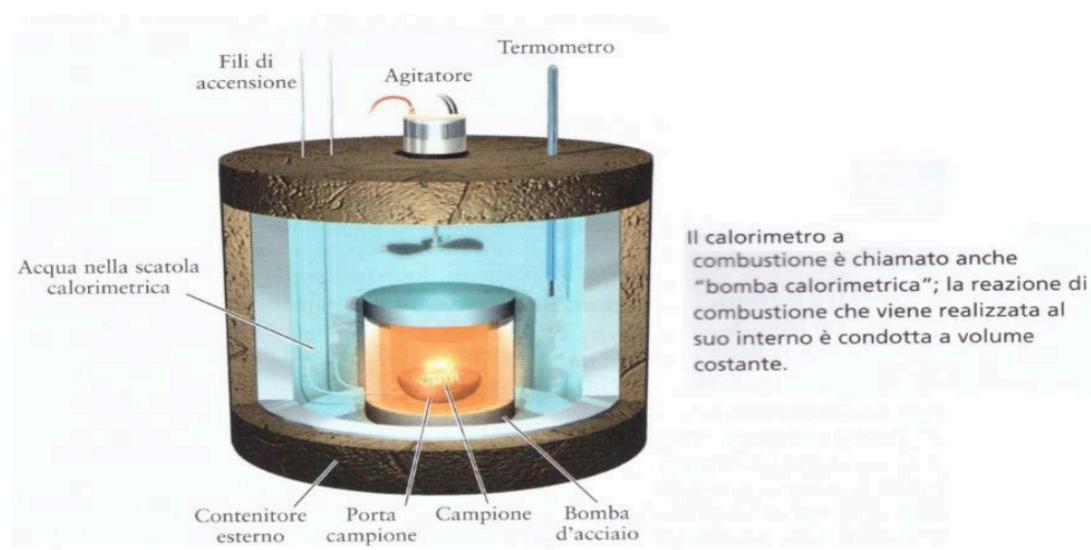
Come vedremo, per i gas a parità di differenza di temperatura, la quantità di calore richiesta operando a pressione costante è maggiore della quantità di calore richiesta operando a volume costante. Si ha perciò che:

$$q_p > q_v$$

$$c_p > c_v$$

Ossia che il calore specifico a p costante per i gas è maggiore rispetto a volume costante.

Il classico esempio di trasferimento a volume costante è il calorimetro:



- ENTALPIA H (Trasferimento di calore a pressione costante)

La maggior parte delle reazioni chimiche è condotta in condizioni di pressione costante.

Se il lavoro svolto è esclusivamente quello pressione-volume e se la pressione esterna è mantenuta costante, e si assume che la pressione interna del sistema P sia uguale a quella esterna, allora:

$$\Delta U = q_p + w = q_p - P\Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U+PV)$$

A fronte della formula sopra elencata, avremmo che se V rimane costante (come nel calorimetro), il lavoro sarà uguale a z

$$H = U + PV \quad \textcolor{red}{Entalpia}$$

Si ottiene perciò che il calore fornito a pressione costante (Q<sub>p</sub>) è uguale alla **variazione dell'entalpia**, che rappresenta a tutti gli effetti una funzione di stato.

$$q_p = \Delta(U + PV) = \Delta H$$

Si ha inoltre che se ΔH è positiva il processo è detto **endotermico** (ossia il calore è entrante), mentre se è negativa il processo è detto **esotermico**.

L'**entalpia** ha a tutti gli effetti le dimensioni di un'energia, inoltre in alcune definizioni è indicata come **energia interna corretta**, poiché tiene conto del **fattore di correzione** ( $P\Delta V$ ).

Ricordiamo infatti che il lavoro era indicato anche come:

$w = P\Delta V$  (chiamato in questo caso come **lavoro di espansione**)

Si ha perciò che le capacità termiche, a P e V costante, sono indicate come:

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{a volume costante}$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{a pressione costante}$$

EQUAZIONE DI  
KIRCKHOFF

Ossia:

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Nel caso di un gas ideale (in cui quindi vale l'equazione di stato), si ha:

Nel caso di un gas ideale:  $PV = nRT$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_v + nR$$

Se si considera il **calore specifico molare**  
(caratteristico dei gas)

Da cui si ottiene la **relazione tra il calore specifico a pressione costante e volume costante**:

$$c_p = c_v + R$$

Di conseguenza la relazione tra il calore a p costante e a v costante:

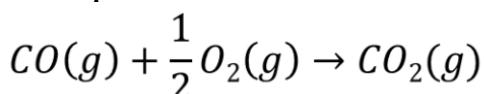
$$q_p = q_v + nR$$

## • TERMOCHIMICA

Si occupa dello studio degli scambi di calore che avvengono durante le reazioni chimiche. Le reazioni sono studiate e condotte a pressione costante, perciò i calori di reazione sono misurati a pressione costante (**entalpie di reazione**).

$$q_p = \Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

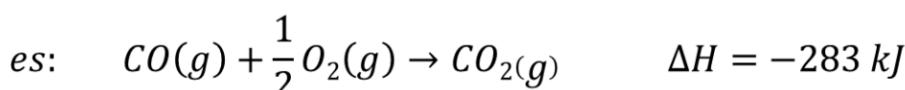
Esempio di una reazione:



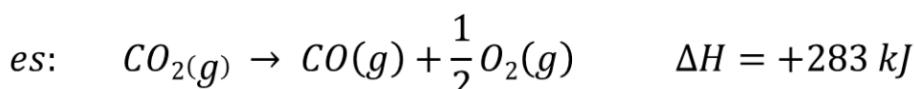
a 25°C e alla pressione di 1 atmosfera

$$\Delta H = q_p = -2.83 \times 10^5 \text{ J} = -283 \text{ kJ}$$

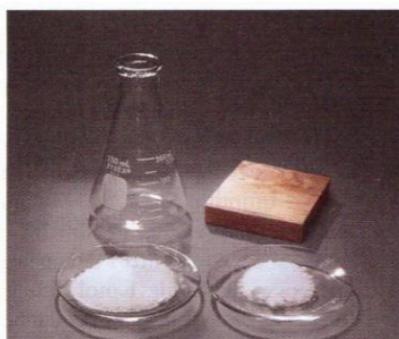
$\Delta H_{\text{reazione}} < 0$  **reazione esotermica** (la reazione produce calore)



$\Delta H_{\text{reazione}} > 0$  **reazione endotermica** (la reazione assorbe calore)



Quando vengono mescolati in un recipiente, i due solidi  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s)$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$  danno luogo ad una reazione acido-base:  
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s) + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3(s) \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2 \text{NH}_3(aq) + 10 \text{H}_2\text{O}(l)$ .  
(b) L'acqua prodotta scioglie l'eccesso di nitrato di ammonio con un processo endotermico. La soluzione assorbe una quantità così alta di calore che l'acqua presente sulla superficie del legno umido congela e il blocchetto di legno può essere sollevato insieme al recipiente di vetro.



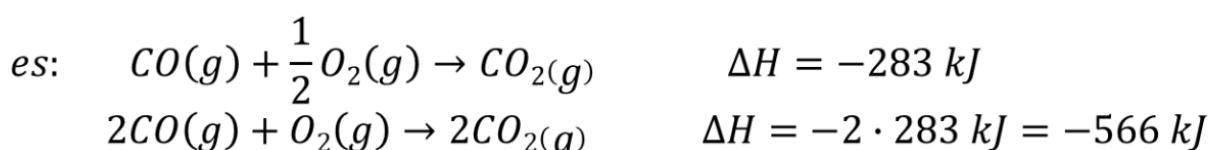
(a)



(b)

© Cengage Learning / Charles D. Winters

*L'entalpia di reazione si riferisce alla variazione di entalpia che accompagna la conversione completa di quantità stochiometriche dei reagenti in prodotti.*



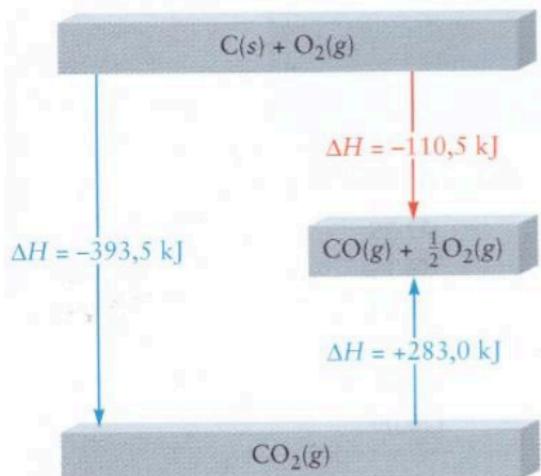
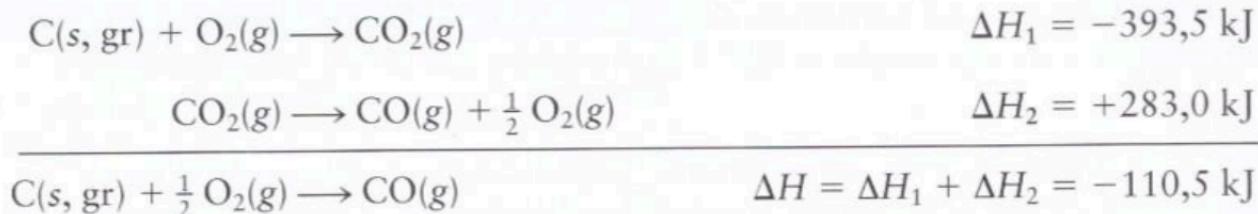
## • LEGGE DI HESS

“Se due o più reazioni chimiche sono sommate per darne un’altra, si debbono sommare anche le entalpie di reazione corrispondenti”

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

La legge deriva dal fatto che  $\Delta H$  è una funzione di stato, quindi dipende solo dal punto finale e iniziale.

Esempio:



## - Relazione tra Entalpia ( $\Delta H$ ) ed Energia interna ( $\Delta U$ )

Può essere necessario conoscere la corrispondente variazione di energia  $\Delta U$  per questa reazione. Essa si può calcolare semplicemente dalla relazione

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

Assumendo che ai gas si possa applicare l’equazione dei gas ideali, si ha

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g$$

poiché la temperatura ha il valore costante di 25°C.  $\Delta n_g$  rappresenta la variazione del numero di moli di *gas* nella reazione:

$\Delta n_g$  = numero totale di moli dei gas prodotti – numero totale di moli dei gas reagenti

## - Entalpia standard

Per standard, s'intende una certa condizione di stato dei reagenti, stabilita dal sistema. In particolare si distingue tra:

- 1) **Per solidi e liquidi:** lo stato standard è lo stato termodinamicamente stabile alla pressione di 1 atm e a una specifica temperatura;
- 2) **Per i gas:** lo stato standard è la fase gassosa con comportamento ideale alla pressione di 1 atm e a una specifica temperatura di riferimento;
- 3) **Per le specie disciolte in soluzione:** lo stato standard è una soluzione 1 M con comportamento ideale alla pressione di 1 atm e a una specifica temperatura di riferimento.

In genere la temperatura di riferimento è quella di **T = 298,15 K (25°C)**, ossia la cosiddetta “temperatura ambiente”.

Arbitrariamente, gli elementi chimici nelle rispettive condizioni standard a 298.15 K hanno entalpia uguale a zero.

A questo punto si distingue tra:

### 1) Entalpia standard di reazione:

$\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$  = variazione di entalpia per una reazione chimica in cui tutti i reagenti e prodotti sono nelle rispettive condizioni standard ad una stessa temperatura di riferimento.

### 2) Entalpia standard di formazione:

$\Delta H^\circ_f$  di un composto = variazione di entalpia della reazione chimica che produce 1 mol del composto a partire dagli elementi costituenti nei loro stati stabili, tutti considerati a 25°C e 1 atm.

Esempio: Acqua H<sub>2</sub>O



da cui

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

La  $\Delta H^\circ_f$  di un elemento che si trova nel suo standard è nulla.

La tabella seguente riporta le entalpie standard di formazione di alcune sostanze; osserviamo, in particolare che i valori di  $\Delta H^\circ f$  di tutti gli elementi nel loro stato standard sono uguali a zero:

Sostanza	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	Sostanza	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	Sostanza	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$
Ag(s)	0	CaO(s)	-635,5	KCl(s)	-435,89
AgBr(s)	-100,4	Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986,59	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1433,7
AgCl(s)	-127,0	CaSO <sub>4</sub> (s)	-1432,7	N <sub>2</sub> (g)	0
Al(s)	0	CaSO <sub>4</sub> · $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O(s)	-1575,2	NH <sub>3</sub> (g)	-46,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669,8	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O(s)	-2021,1	NH <sub>4</sub> Cl(s)	-315,4
C(s) (grafite)	0	Cl <sub>2</sub> (g)	0	NO(g)	90,37
CO(g)	-110,5	Fe(s)	0	NO <sub>2</sub> (g)	33,8
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-822,2	N <sub>2</sub> O(g)	81,57
CH <sub>4</sub> (g)	-74,848	H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,67
CH <sub>3</sub> Cl(g)	-82,0	H <sub>2</sub> O(l)	-285,9	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	11
CH <sub>3</sub> I(g)	-0,16	H <sub>2</sub> (g)	0	Na(s)	0
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,6	NaHCO <sub>3</sub> (s)	-947,7
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s) (urea)	-333,19	HBr(g)	-36	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1131
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	-391,2	HCl(g)	-92,30	NaCl(s)	-411,0

Come calcolare l'entalpia standard attraverso la legge di Hess:  
Data una reazione:



L'entalpia standard di reazione è data dalla somma delle entalpie dei prodotti (per i loro coefficienti stechiometrici) meno quella dei reagenti (per i loro coefficienti stechiometrici):

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = c \Delta H_f^\circ(C) + d \Delta H_f^\circ(D) - a \Delta H_f^\circ(A) - b \Delta H_f^\circ(B)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = \sum_{i=1}^{prod} n_i \Delta H_f^\circ(i) - \sum_{j=1}^{reag} n_j \Delta H_f^\circ(j)$$



## Entalpia di reazione a temperatura diversa da 298.15 K

Con l'aumento della temperatura aumenta anche l'entalpia dei reagenti e dei prodotti. L'aumento di entalpia che una sostanza mostra quando si eleva la temperatura dipende dalla sua capacità termica a pressione costante e lo si deduce dalla **legge di Kirchhoff** secondo la quale:

$$\Delta H^\circ (T) = \Delta H^\circ (298.15) + (T - 298.15) \Delta C_p$$

La notazione  $\Delta C_p$  indica la differenza tra le capacità termiche molari a pressione costante di prodotti e reagenti, cioè:

$$\Delta C_p = \sum n_i c_{pmi} (\text{prodotti}) - \sum n_j c_{pmj} (\text{reagenti})$$

$\Delta C_p$  per la generica reazione diventa:

$$\Delta C_p = c c_{pmC} + d c_{pmD} - a c_{pmA} - b c_{pmB}$$

Dato che la differenza tra le capacità termiche di reagenti e prodotti è normalmente piccola, nella maggior parte dei casi **l'entalpia di reazione dipende solo debolmente dalla temperatura** e, per campi di temperatura limitati, si può considerare costante.

29

Formula utile da usare negli esercizi:

$$\Delta H_1 : n_1 = \Delta H_2 : n_2$$

Il primo principio della termodinamica permette di determinare i calori che entrano in gioco nelle reazioni chimiche, ma non da alcuna informazione sulla **spontaneità** di una reazione.

## • SPONTANEITÀ E SECONDO PRINCIPIO

In natura esistono processi che avvengono in modo spontaneo, come ad esempio l'espansione di un gas, il raffreddamento di un corpo caldo, perciò occorre una caratteristica di una reazione, che determina quale sia il **verso spontaneo** di questa.

Uno dei vari enunciati del secondo principio della termodinamica, si deve proprio a Kelvin e afferma che:

*“Non è possibile alcun processo il cui solo risultato sia quello di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo interamente in lavoro”.*

Molto più semplicemente possiamo affermare che:

*“Una trasformazione spontanea è un processo che non richiede l'intervento di nessuna influenza sul sistema (in termini energetici)”.*

A questo punto quindi occorreva una nuova funzione di stato (diversa dall'entalpia), che potesse permettere di valutare la spontaneità di una reazione.

### - Entropia ( $\Delta S$ )

L'entropia nel tempo ha avuto una serie di interpretazioni, che hanno portato a diverse definizioni. In generale l'entropia è classificata come una funzione di stato che misura lo **stato di disordine** di un sistema.

In relazione al secondo principio della termodinamica, si ha che:

*“L'entropia di un sistema isolato aumenta nel corso di una trasformazione spontanea”*

$$\Delta S_{tot} > 0$$

Dove  $\Delta S_{tot}$  è l'entropia totale del sistema isolato che contiene quello in esame.”

I processi irreversibili sono spontanei e perciò associamo ad essi un aumento dell'entropia totale del sistema isolato; diciamo perciò che **i processi irreversibili generano entropia**.

Al contrario, i processi reversibili sono cambiamenti compensati da uno scambio equo tra sistema e ambiente, perciò ciascuno stadio **infinitesimo** di un percorso avviene senza dispersione caotica dell'energia; si dice quindi che i processi reversibili, non generano entropia. Tuttavia quest'ultimi **trasferiscono entropia da una parte all'altra di un sistema isolato**.

Quando si dice che l'entropia è una misura del “disordine” di un processo, significa che ad esempio, la compressione di un gas in un recipiente, è altamente improbabile dal punto di vista dell'entropia, poiché l'agitazione termica del gas fa risultare quasi impossibile che le molecole (disposte in modo caotico nello spazio) si muovano tutte nella direzione del recipiente. Quindi i **processi spontanei tendono a raggiungere uno stato più disordinato** (osservazione sperimentale).

Arriviamo ora alla vera e propria definizione dell'entropia. Esistono principalmente due interpretazioni:

1) **Una molecolare (o statistica)**, sviluppata da Boltzmann, che attraverso il calcolo di una costante è riuscito a determinare sperimentalmente una formula che permette di calcolare l'entropia ( $S$ ) di un sistema.

2) **Una termodinamica**, attraverso l'osservazione fenomenologica di un processo termodinamico (Esperimento dei motori termici di Sadi Carnot). Attraverso questo esperimento, Carnot riuscì a dimostrare che in un processo reversibile, non viene alterato il valore dell'entropia.

Successivamente Rudolf Clausius, riuscì a determinare un'espressione fisica dell'entropia, chiamata “*integrale di Clausius*”, attraverso la quale è possibile calcolare la variazione dell'entropia in un processo (sia reversibile, che irreversibile).

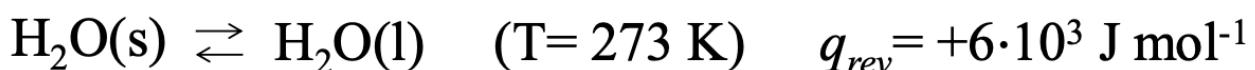
Per cui, considerata la variazione di entropia infinitesima in un processo **reversibile** che va da i a f, avremo che:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

L'unità di misura dell'entropia sarà perciò [J/K]

Consideriamo adesso separatamente esempi di processi reversibili:

per un processo **isoterma** reversibile:  $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$



$$\Delta S = +22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

la fusione avviene con aumento di entropia

---


$$\Delta S > 0$$

Esempio: Compressione ed espansione di un gas ideale a T costante

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \cdot \ln(V_f/V_i)$$

pertanto:  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

se  $V_f > V_i$       *espansione*     $\Delta S > 0$

se  $V_f < V_i$       *compressione*     $\Delta S < 0$

Esempio: transizione di fase a T costante

Fusione di un solido a pressione costante

$$\Delta S_{fus} = \frac{q_{rev}}{T_f} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

$\Delta S > 0$     quando un solido fonde o un liquido evapora

$\Delta S < 0$     quando un liquido solidifica o un vapore condensa

Consideriamo adesso un processo in cui la temperatura non è costante, come il riscaldamento e raffreddamento a volume o pressione costante.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$dq_{rev} = C_v dT \quad \text{se } V \text{ costante}$$

$$dq_{rev} = C_p dT \quad \text{se } P \text{ costante}$$

Considerando  $C_v$  o  $C_p$  indipendenti da T nell'intervallo di T considerate:

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad V \text{ costante}$$

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad P \text{ costante}$$

Aumentando T  $\rightarrow \Delta S > 0$

Diminuendo T  $\rightarrow \Delta S < 0$

## - Variazioni di entropia nell'ambiente

Preso in considerazione un sistema in cui T e P sono costanti, avremo che:

$$q_{rev} = \Delta H_{sistema}$$

Ciò implica perciò che l'entropia del sistema sarà data da:

$$\Delta S_{sistema} = \Delta H_{sistema}/T$$

A questo punto basta semplicemente valutare lo scambio di calore con l'ambiente che sarà di segno negativo e quindi si ottiene che:

$$q_{ambiente} = -\Delta H_{sistema} \rightarrow \Delta S_{ambiente} = -\Delta H_{sistema}/T_{amb}$$

## - Criterio di spontaneità e variazioni di entropia totale

L'entropia totale di un processo è data dalla somma tra l'entropia del sistema e quella dell'ambiente. Questo implica che in un processo reversibile non varia l'entropia totale, mentre in uno irreversibile l'entropia totale potrà assumere valori positivi o negativi.

Si ha perciò che:

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0 \text{ processo spontaneo}$$

$$\Delta S_{totale} = 0 \text{ processo reversibile}$$

$$\Delta S_{totale} < 0 \text{ processo non spontaneo}$$

Visto che fino ad ora abbiamo trattato processi fondamentalmente reversibili, vediamo adesso un **processo irreversibile** e valutiamo la sua spontaneità:

## Esempio: Raffreddamento di un corpo caldo

Considero un bagno termico composto da acqua e ghiaccio (ambiente) che mantiene i suoi valori di stato costanti:

$$T = 0^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$M (\text{ghiaccio}) = 20\text{g}$$

In un secondo momento, lascio cadere una certa quantità di nichel fuso (sistema) a  $100^\circ\text{C}$  e ottengo che 10g del ghiaccio si sono sciolti durante il raffreddamento del nichel.

Quanto vale l'entropia totale?

Sono fornite le costanti di calore specifico e di entalpia della reazione:

$$C_p (\text{Nichel}) = 0,46 \text{ J/gK}$$

$$C_p (\text{Acqua}) = 4,18 \text{ J/gK}$$

$$C_p (\text{Ghiaccio}) = 2,09 \text{ J/gK}$$

$$\Delta H_{fusione\ (ghiaccio)} = 334 \text{ J/g}$$

Considero il Nichel come il sistema e il bagno come l'ambiente e calcolo la quantità di calore acquistata dall'ambiente durante lo scioglimento del ghiaccio (calore entrante):

$$q_{fusione} = \Delta H_{fusione\ (ghiaccio)} \cdot M(\text{ghiaccio}) = \frac{334 \text{ J}}{\text{g}} \cdot 10 \text{ g} = 3340 \text{ J}$$

A questo punto calcolo la quantità in grammi di nichel che era stata usata per sciogliere i 10g di ghiaccio:

$$q_p = C_p \cdot M(\text{nichel}) = M(\text{nichel}) c_p \Delta T$$

$$M(\text{nichel}) = \frac{q_p}{c_p \Delta T} = \frac{3340}{2,09 \cdot (100 - 0)} = 73 \text{ g}$$

Ho quindi che 73g di nichel si sono raffreddati a pressione costante e che quindi:

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{sistema}) &= \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = m \cdot c_p \int_i^f \frac{1}{T} dq = C_p \log \frac{T_f}{T_i} \\ &= 73 \text{ g} \cdot 0,46 \cdot \log \frac{273}{373} = -10 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Adesso calcolo l'entropia dell'ambiente:

$$\Delta S(\text{ambiente}) = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T_{ambiente}} = -\frac{(-3340 \text{ J})}{273 \text{ K}} = 12 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Nota bene che il doppio segno negativo deriva dal fatto che si considera il calore del sistema, quindi uscente, perciò è negativo.

Calcoliamo quindi l'entropia totale:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} = 12 - 10 = 2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$\Delta S_{tot} > 0$ , quindi il **processo è spontaneo**.

### Esempio: espansione irreversibile di un gas ideale

Considero un gas ideale in un sistema cilindro-pistone; ciò ci garantisce che la temperatura resti costante.

Per il primo principio della termodinamica, avremo che l'energia interna del sistema (Gas ideale) sarà la somma del lavoro irreversibile e del calore reversibile scambiato.

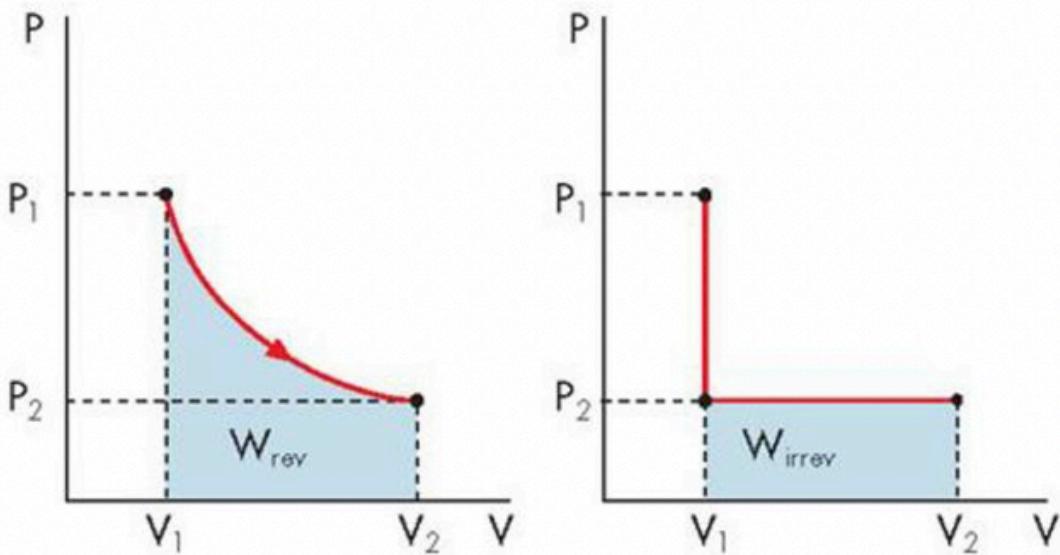
L'espressione del lavoro sarà data da:

$$w = - \int P_{esterna} \cdot dV$$

Per l'espansione di un gas, la pressione esterna sarà minore di quella del gas; in questo caso bisogna considerare due tipi di trasformazione:

REVERSIBILE

IRREVERSIBILE



$$W_{irrev} < W_{rev}$$

Ovviamente se si considera il lavoro svolto dall'ambiente e non dal sistema (quindi se si considera la pressione esterna), il verso della disuguaglianza sarà invertito.

Notiamo che nel caso di un'espansione reversibile, il gas si porterà a temperatura ambiente in modo graduale, ossia secondo una variazione infinitesima; invece nel caso di un'espansione irreversibile, la variazione di pressione sarà repentina, perciò il lavoro svolto sarà minore rispetto a quella reversibile.

In particolare avremmo che:

1) **Reversibile:**

$$w = - \int P_{esterna} \cdot dV$$

Se scrivo la pressione come:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Sostituisco nell'integrale e porto fuori le costanti:

$$w = - nRT \int \frac{1}{V} \cdot dV$$

Adesso inverto gli estremi di integrazione e risolvo l'integrale mediante la primitiva:

$$w = nRT \int_{Vf}^{Vi} \frac{1}{V} dV$$

$$w = nRT [\ln(Vi) - \ln(Vf)]$$

$$w = nRT \ln\left(\frac{Vi}{Vf}\right)$$

## 2) Irreversibile:

Dato che in questo caso, la variazione non è istantanea, avrò un volume iniziale e uno finale, perciò il lavoro sarà dato dal prodotto di pressione e differenza di volume.

$$w = P\Delta V$$

A questo punto, dato che il lavoro reversibile è maggiore di quello irreversibile, possiamo dedurre che la quantità di calore scambiata  $q_{irr} < q_{rev}$  (Questo perché per il primo principio della termodinamica  $\Delta U = q - w$ , perciò se scrivo il lavoro come  $q - \Delta U$  e lo sostituisco nella diseguaglianza tra lavoro reversibile e irreversibile proposta prima, avrò che  $q_{rev} - \Delta U > q_{irr} - \Delta U$ , quindi la diseguaglianza è dimostrata). Se dividiamo entrambe le quantità per la temperatura (poiché è costante) avremo la relazione di entropia tra un'espansione irreversibile:

$$\Delta S_{sistema} > \frac{q_{irr}}{T}$$

Da ciò si ha che:

$$\Delta S_{tot} > 0$$

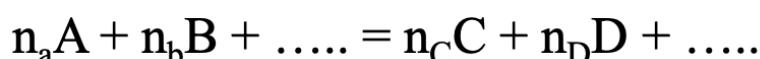
- TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il **terzo principio della termodinamica** stabilisce che ogni sostanza possiede un valore positivo di entropia, la quale diviene uguale a 0 alla temperatura di 0 K.

L'**entropia molare standard**,  $S^\circ$ , è l'entropia associata a una mole di sostanza, in condizioni di temperatura di riferimento (normalmente 298.15K) e pressione di 1 atm. L'unità di misura nel SI è J/(K·mol)

$$S^\circ(298,15\text{K e } 1\text{ atm}) = \int_0^{298,15} \frac{cp}{T} dT + \Delta S$$

Per una reazione chimica, l'entropia standard di reazione è uguale alla sommatoria delle entropie standard dei prodotti, moltiplicate per il coefficiente stechiometrico, e quelle dei reagenti.



$$\Delta S^\circ = \sum (n_p S^\circ_{prod}) - \sum (n_r S^\circ_{reag})$$

Entropie molari standard  $S^\circ$ : entropie determinate per 1 mole di sostanza a 25°C e 1 atm. Le entropie sono valori assoluti perché a 0 K  $S = 0$

Sotto è riportata una tabella di valori di entropie molari standard.

Formula	$S^\circ$ (J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ )	Formula	$S^\circ$ (J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ )
He(g)	126,2	C <sub>graf</sub>	5,7
H <sub>2</sub> (g)	130,7	C <sub>diam</sub>	2,4
H(g)	114,7	Si(s)	18,8
N <sub>2</sub> (g)	191,6	Al(s)	28,3
O <sub>2</sub> (g)	205,2	Zn(s)	41,6
O <sub>3</sub> (g)	238,9	Fe(s)	27,3
F <sub>2</sub> (g)	202,8	Cr(s)	23,8
Cl <sub>2</sub> (g)	223,1	P <sub>4</sub> (g)	280,0
Br <sub>2</sub> (l)	152,2	S(rombico)	32,1
I <sub>2</sub> (s)	116,1	NaOH(aq)	48,1
H <sub>2</sub> O(g)	188,8	NaCl(s)	72,1
H <sub>2</sub> O(l)	70,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	135,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	109,6	MgO(s)	27,0
CO(g)	197,7	CaO(s)	38,1
CO <sub>2</sub> (g)	213,8	CaF <sub>2</sub> (s)	68,5
NH <sub>3</sub> (g)	192,8	CaCO <sub>3</sub> (calcite)	91,7
NH <sub>3</sub> (aq)	111,3	CaSO <sub>4</sub> (s)	106,5
NO(g)	210,8	SiO <sub>2</sub> (s)	41,5
NO <sub>2</sub> (g)	240,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	50,9
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	304,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	87,4
SO <sub>2</sub> (g)	248,2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	81,2
SO <sub>3</sub> (g)	256,8	SnO <sub>2</sub> (s)	49,0
HF(g)	173,8	CH <sub>4</sub> (g)	186,3
HCl(g)	186,9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229,6
HBr(g)	198,7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219,6
HI(g)	206,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200,9
H <sub>2</sub> S(g)	205,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	173,3
HCl(aq)	56,5	CH <sub>3</sub> OH(l)	126,8
HNO <sub>3</sub> (aq)	146,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	160,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	20,1	CH <sub>3</sub> COOH(l)	159,8

## • Energia libera di Gibbs

Dato che le valutazioni da svolgere per il secondo principio della termodinamica, debbono tenere di conto la variazione dell'entropia dell'universo termodinamico, occorre definire una funzione di stato che dipenda solo dal sistema e non dall'ambiente.

Consideriamo ad esempio un processo svolto a temperatura e pressione costanti nel tempo. Il calore assorbito dall'ambiente (o ceduto dal sistema) sarà indicato con ( $-q_{sis}$ ), fa sì che l'entropia dell'ambiente sia data dall'espressione:

$$\begin{aligned}\Delta S &= -\frac{q_{sis}}{T_{ambiente}} = (\text{dato che il calore è scambiato a pressione costante}) \\ &= -\frac{\Delta H_{sis}}{T_{amb}} = (\text{dato che la temperatura è costante}) \\ \Delta S_{amb} &= -\frac{\Delta H_{sis}}{T}\end{aligned}$$

Di conseguenza avremo che la variazione di entropia totale:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T}$$

Svolgendo un passaggio algebrico, l'espressione finale sarà data da:

$$-\Delta S_{tot} T = \Delta H_{sis} - \Delta S_{sis}$$

Notiamo che i termini a destra dell'equazione sono tutti dipendenti esclusivamente dal sistema, perciò definiamo l'espressione:

**$G = H - TS = Energia libera di Gibbs$**

Se andassimo a considerare una variazione, si avrebbe che:

$$\Delta G_{sis} = -T \Delta S_{tot}$$

A temperatura e pressione costante si avrà che l'energia libera di Gibbs è legata solo a entropia ed entalpia del sistema:

$$\Delta G_{sis} = \Delta H_{sis} - T \Delta S_{sis}$$

Ora dato che  $\Delta G_{sis}$  è uguale a  $-T \Delta S_{tot}$ , possiamo considerare le medesime considerazioni sulla spontaneità usate per l'entropia, ma cambiate di segno. Quindi:

**$\Delta S_{tot} > 0 \rightarrow \Delta G_{sis} < 0 \text{ processo spontaneo}$**

**$\Delta S_{tot} = 0 \rightarrow \Delta G_{sis} = 0 \text{ processo reversibile}$**

**$\Delta S_{tot} < 0 \rightarrow \Delta G_{sis} > 0 \text{ processo non spontaneo}$**

La diminuzione di tale energia corrispondente al lavoro utile ottenibile dal sistema, equivale a un aumento dell'entropia dell'universo.

Seguono una serie di valutazioni sui valori di entropia ed entalpia:

- 1) Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  processo spontaneo
- 2) Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  processo non spontaneo
- 3) Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0 \Rightarrow$  processo spontaneo solo se  $T > \Delta H / \Delta S$
- 4) Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0 \Rightarrow$  processo spontaneo solo se  $T < \Delta H / \Delta S$

Esempio di applicazione: transizioni di fase



$$\Delta H_{273.15} = q_p = -6007 \text{ J/mol} \quad \Delta S_{273.15} = \frac{q_{rev}}{T_f} = \frac{-6007}{273.15} = -21.99 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta G_{273.15} = \Delta H_{273.15} - T \Delta S_{273.15} = -6007 - 273.15(-21.99) = 0$$

$\Delta G = 0$  la solidificazione dell'acqua a 273.15K (0°C) avviene reversibilmente (il sistema rimane in equilibrio)

e se l'acqua viene raffreddata a 263.15 K (-10° C) ?

$$\begin{aligned} \Delta G_{263.15} &= \Delta H_{263.15} - T \Delta S_{263.15} & \Delta H_{263.15} &\approx \Delta H_{273.15} \\ &= -6007 - 263.15(-21.99) = -220 \text{ J/mol} & \Delta S_{263.15} &\approx \Delta S_{273.15} \end{aligned}$$

Considerando  $\Delta H$  e  $\Delta S$  a 263.15K  $\rightarrow \Delta G_{263.15} = -213 \text{ J/mol}$

15

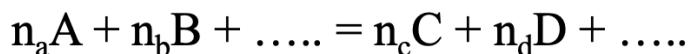
$\Delta G < 0$  l'acqua solidificherà spontaneamente a 263.15 K (-10°C)



$\Delta G > 0$  l'acqua non solidifica a pressione atmosferica  
se  $T > 273.15 \text{ K}$

## - Energia di Gibbs e reazioni chimiche

Data una reazione:



L'energia libera standard di reazione sarà data dalla somma algebrica delle singole energie libere standard dei prodotti, meno quelle dei reagenti.

$$\Delta G^\circ = \sum (n_p \Delta G^\circ_{f, \text{prod}}) - \sum (n_r \Delta G^\circ_{f, \text{reag}})$$

oppure

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

dove

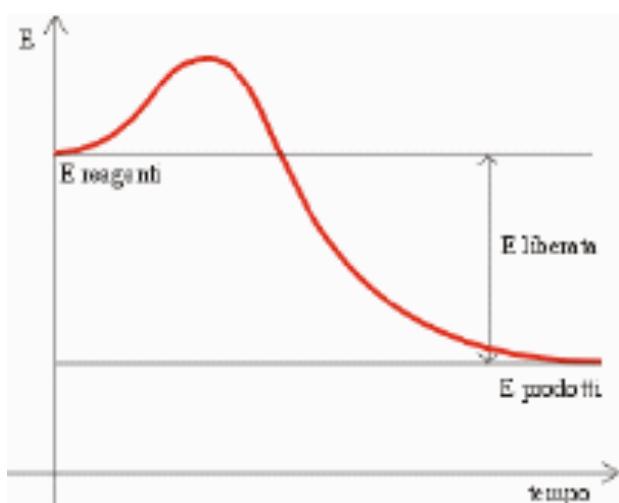
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum (n_p \Delta H^\circ_{f, \text{prod}}) - \sum (n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reag}}) \\ \Delta S^\circ &= \sum (n_p S^\circ_{\text{prod}}) - \sum (n_r S^\circ_{\text{reag}})\end{aligned}$$

Seguendo le regole illustrate precedentemente:

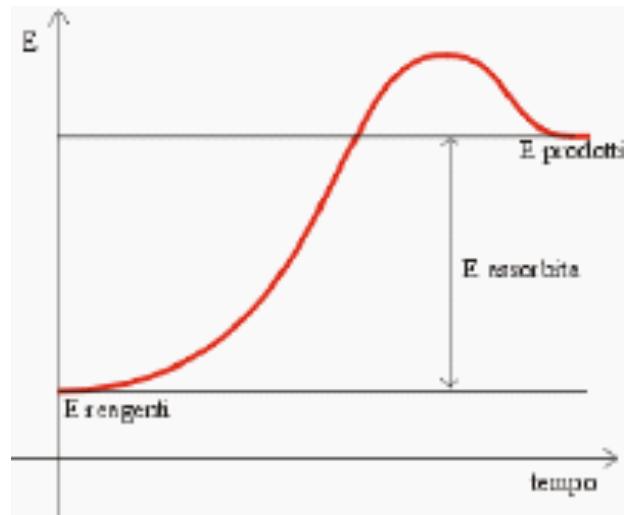
$\Delta G < 0$  La trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene spontaneamente (**Reazione Esoergonica**, ossia che libera energia)

$\Delta G = 0$  La reazione è all'**Equilibrio**

$\Delta G > 0$  La trasformazione dei reagenti nei prodotti non è spontanea (**Reazione Endoergonica**, ossia richiede che si fornisca energia dall'esterno affinché avvenga)



REAZIONE ESOERGONICA



REAZIONE ENDOERGONICA

## Energia libera molare standard di formazione ( $\Delta G^\circ_f$ )

Variazione di energia libera che si ha quando una mole di sostanza, a 25° C e 1 atm, si forma dai suoi elementi costituenti nelle loro forme stabili, a 25° C e 1 atm, e per le soluzioni a concentrazioni 1M dei soluti.

Processo	$\Delta G^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$	-228,6
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$	-237,1
$C_{graf} + O_2(g) = CO_2(g)$	-394,4
$C_{graf} = C(diam.)$	2,9
$2C_{graf} + 3H_2(g) = C_2H_6(g)$	-31,9
$6C_{graf} + 3H_2(g) = C_6H_6(l)$	124,3
$2C_{graf} + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = C_2H_5OH(l)$	-174,8
$2C_{graf} + 2H_2(g) + O_2(g) = CH_3COOH(l)$	-389,9

Per convenzione il  $\Delta G^\circ_f$  degli elementi nelle loro forme stabili alle condizioni standard è assunto uguale a 0 (es:  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$ ,  $N_2(g)$ ,  $C_{grafite}$ )

20

## Energia libera molare standard di formazione ( $\Delta G^\circ_f$ )

Formula	$\Delta G^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Formula	$\Delta G^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$H_2O(g)$	-228,6	$C_{diam}$	2,9
$H_2O(l)$	-237,1	$SiO_2(s)$	-856,3
$H_2O_2(l)$	-120,4	$NaOH(aq)$	-419,1
$H(g)$	203,3	$NaCl(s)$	-384,1
$O_3(g)$	163,2	$Na_2CO_3(s)$	-1044,4
$CO(g)$	-137,2	$MgO(s)$	-569,3
$CO_2(g)$	-394,4	$CaO(s)$	-603,3
$NO(g)$	86,5	$CaF_2(s)$	-1175,6
$NO_2(g)$	51,3	$CaCO_3(\text{calcite})$	-1129,1
$N_2O_4(g)$	97,9	$CaSO_4(s)$	-1322,0
$NH_3(g)$	-16,4	$BaSO_4(s)$	-1362,2
$NH_3(aq)$	-26,5	$Al_2O_3(s)$	-1582,3
$SO_2(g)$	-300,1	$Fe_2O_3(s)$	-742,2
$SO_3(g)$	-371,1	$Cr_2O_3(s)$	-1058,1
$HF(g)$	-275,4	$CH_4(g)$	-50,3
$HCl(g)$	-95,3	$C_2H_6(g)$	-31,9
$HBr(g)$	-53,4	$C_2H_4(g)$	68,4
$Hl(g)$	1,7	$C_2H_2(g)$	210,7
$H_2S(g)$	-33,4	$C_6H_6(l)$	124,3
$HCl(aq)$	-131,2	$CH_3OH(l)$	-166,6
$HNO_3(aq)$	-111,2	$C_2H_5OH(l)$	-174,8
$H_2SO_4(aq)$	-744,6	$CH_3COOH(l)$	-389,9

21

Riassumiamo adesso come  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $T$  sono collegati fra loro nel determinare la spontaneità di una trasformazione:

Esempio di reazione	$\Delta H$	$\Delta S$	Segno di $\Delta G$	Spontaneità
Combustione $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$	$<0$ La reazione è esotermica.	$>0$ Infatti i prodotti sono gassosi: aumenta il disordine.	$\Delta G < 0$ a qualsiasi temperatura	È spontanea a qualsiasi temperatura.
Fotosintesi (chimicamente è l'inverso di una combustione) $CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + O_2$ $\Delta H = +2802,5 \text{ kJ/mol}$	$>0$ La reazione è fortemente endotermica.	$<0$ Da due sostanze gassose se ne ottengono una solida e una gassosa, quindi l'entropia diminuisce.	$\Delta G > 0$ a qualsiasi temperatura	Non è spontanea, a nessuna temperatura (per la fotosintesi, infatti, occorre il contributo energetico della radiazione solare).
Dissoluzione di nitrato di ammonio in acqua $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ $\Delta H = +28,2 \text{ kJ/mol}$	$>0$ La dissoluzione è endotermica.	$>0$ Il reticolo cristallino si smantella e gli ioni passano in soluzione, quindi l'entropia aumenta.	$\Delta G < 0$ solo se $\Delta H < T\Delta S$ . Questo si verifica ad alta temperatura. $T > \Delta H/\Delta S$	È spontanea ad alta temperatura.
Condensazione del vapore acqueo $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = -43,9 \text{ kJ/mol}$	$<0$ La condensazione è un fenomeno esotermico.	$<0$ L'entropia diminuisce.	$\Delta G < 0$ solo se $\Delta H > T\Delta S$ . Questo si verifica a bassa temperatura. $T < \Delta H/\Delta S$	È spontanea a bassa temperatura e infatti la condensazione del vapore avviene solo in ambienti freddi.

22

Processo	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Andamento del processo
$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$	$< 0$	$> 0$	$< 0$	Spontaneo a tutte le temperature
$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$	$> 0$	$< 0$	$> 0$	Non spontaneo a qualsiasi temperatura
$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$	$> 0$	$> 0$	$< 0$	Spontaneo ad alte temperature
$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$	$< 0$	$< 0$	$< 0$	Spontaneo a basse temperature

## • EQUILIBRIO CHIMICO

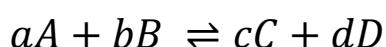
Una reazione di equilibrio, differisce da una reazione a completamento, poiché i reagenti non si trasformano completamente nei prodotti.

Si definisce **sistema all'equilibrio** quando temperatura, pressione e concentrazioni sono costanti nel tempo. In generale, presa una reazione o processo spontaneo, si avrà che dopo un certo tempo, il sistema raggiunge una condizione per cui la velocità della reazione diretta e di quella inversa si egualano.

Ossia:

$$v(\text{Da reagenti a prodotti}) = v(\text{Da prodotti a reagenti})$$

Il simbolo che descrive un equilibrio chimico è dato da:



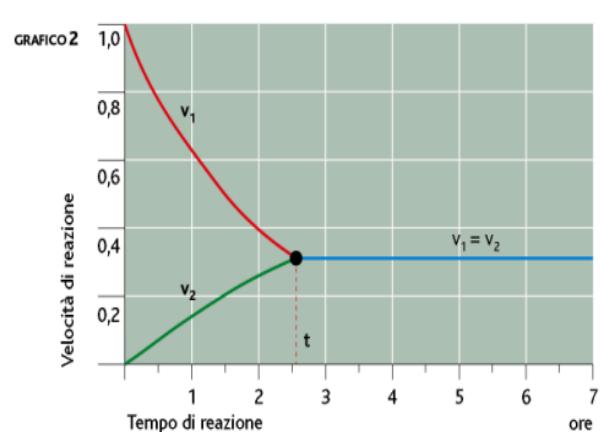
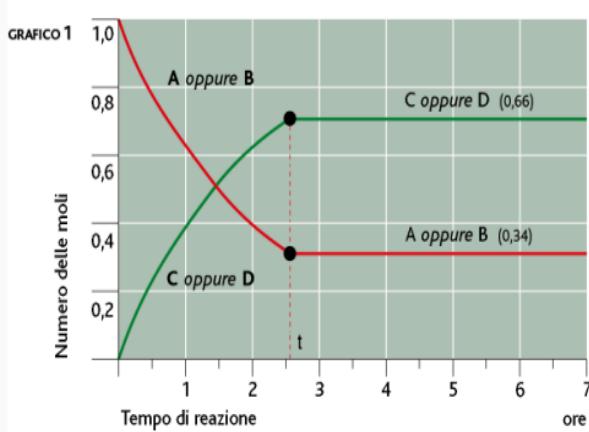
Ciò vuol dire che le due reazioni (diretta e inversa) avvengono in modo da equilibrarsi, ossia che le due reazioni avvengono contemporaneamente (perciò le concentrazioni non cambiano).

Più precisamente, una reazione all'equilibrio è reversibile, mentre le reazioni a completamento sono irreversibili.

Nelle reazioni **reversibili** avvengono contemporaneamente la **reazione diretta** (da sinistra verso destra) e la **reazione inversa** (da destra verso sinistra).

Osserviamo i grafici di concentrazioni e velocità di una reazione all'equilibrio. Si nota che dopo un certo tempo di reazione, le concentrazioni di reagenti e prodotti rimangono costanti e le velocità sono le stesse.

Nota che per una reazione a completamento, le concentrazioni dei reagenti tendono a zero nel tempo, mentre qua non si consumano mai totalmente.



Perciò: “È definito **equilibrio chimico**, una condizione statica di una reazione per cui la velocità della reazione diretta è uguale a quella inversa. Nelle condizioni di equilibrio tutte le concentrazioni delle specie coinvolte restano costanti nel tempo”

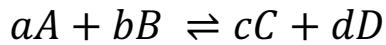
In un sistema chimico **chiuso** all’equilibrio le caratteristiche macroscopiche sono stabili, per cui la pressione e la temperatura esterna sono costanti.

- **Legge di azione di massa** (Guldberg e Waage)

“In un sistema chimico, a una data temperatura e una data pressione, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è costante”

Questo rapporto prende il nome di **costante di equilibrio empirica K<sub>c</sub>**

Data una generica reazione:



L’espressione della costante di equilibrio è:

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

La costante di equilibrio  $K_c$  ha un valore specifico per ogni reazione chimica e dipende dalla temperatura.

Inoltre  $K_c$  è adimensionale solo se:

$$a + b = c + d$$

La lettera “c” in  $K_c$  indica che la concentrazione è molare (ossia si considera una soluzione).

Tuttavia la legge di azione di massa può essere applicata anche ad altri tipi di situazioni.

### - **Applicazione della costante di equilibrio per gas**

In questo caso conviene operare con le pressioni parziali, ossia si usa la  $K_p$ , che si esprime con:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

- **Costante di equilibrio termodinamica**

Prendiamo per primo il caso di una soluzione all'equilibrio e prendiamo una concentrazione di riferimento uguale a 1M.

È detta costante di equilibrio termodinamica:

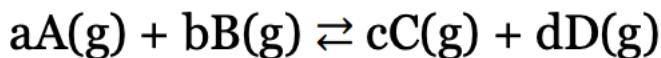
$$K = \frac{([C]/c_{ref})^c ([D]/c_{ref})^d}{([A]/c_{ref})^a ([B]/c_{ref})^b}$$

Dato che si prende una concentrazione di riferimento uguale a uno, si può omettere la scrittura di  $c(\text{ref})$  e scrivere direttamente:

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

Tuttavia, anche se questa espressione sembra analoga a  $K_c$ , dobbiamo considerare che la K di equilibrio è **adimensionale**.

Allo stesso modo la costante di equilibrio termodinamica per miscele gassose:



indicata con il simbolo  **$K$**  è:

$$K = \frac{(p_C/p_{ref})^c (p_D/p_{ref})^d}{(p_A/p_{ref})^a (p_B/p_{ref})^b}$$

Questo perché si considera una pressione di riferimento di 1 atm.

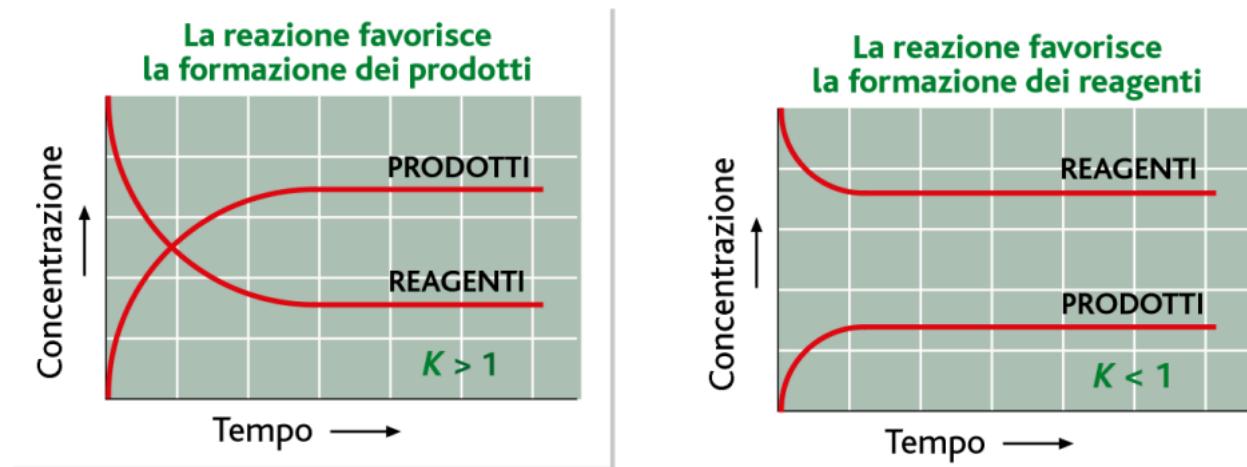
La costante di equilibrio termodinamica è ben diversa dal quoziente di reazione (definito più avanti), poiché tiene conto anche della temperatura e della pressione.

#### - Criterio di valutazione per **$K$**

In generale si dice che:

$K > 1 \Rightarrow$  la reazione è spostata verso i prodotti (**equilibrio spostato a destra**), ossia si ha una maggiore quantità di prodotti nella miscela (all'equilibrio).

$K < 1 \Rightarrow$  la reazione è spostata verso i reagenti (**equilibrio spostato verso sinistra**)



Seguono una serie di esempi di reazioni all'equilibrio e la relazione con K:

Esempio	$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{eq}}$	Situazione all'equilibrio: reagenti (in blu) e prodotti (in rosso)	Posizione dell'equilibrio
$\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(g)}$ $K_{\text{eq}} = 4 \cdot 10^{31}$	$K_{\text{eq}}$ molto grande: la concentrazione del prodotto HCl (al numeratore) è molto grande e quella dei reagenti $\text{H}_2$ e $\text{Cl}_2$ (al denominatore) è molto piccola.		Equilibrio molto spostato a destra. Reazione pressoché completa.
$\text{SO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(g)} + \text{NO}_{(g)}$ $K_{\text{eq}} = 3$	$K_{\text{eq}} \approx 1$ : la concentrazione dei prodotti, $\text{SO}_3$ e NO (al numeratore) è molto simile a quella dei reagenti $\text{SO}_2$ e $\text{NO}_2$ (al denominatore).		Reazione con una resa in prodotti del 50% circa.
$\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{(g)}$ $K_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-7}$	$K_{\text{eq}}$ molto piccola: la concentrazione del prodotto Cl (al numeratore) è molto piccola e quella del reagente $\text{Cl}_2$ (al denominatore) è molto grande.		Equilibrio molto spostato a sinistra. La reazione praticamente non avviene.

Se la costante di equilibrio ha valori elevati, buona parte dei reagenti si trasforma in prodotti; se invece la costante ha valori bassi, solo una piccola parte dei reagenti si trasforma in prodotti.

In una reazione a completamento l'equilibrio chimico è tutto spostato verso la formazione dei prodotti e la reazione termina quando i reagenti si sono trasformati completamente nei prodotti

Nota bene: per una reazione a completamento si ha un valore della costante che tende all'infinito, perché la concentrazione dei reagenti nel tempo tende a zero.

- **Equilibri eterogenei**

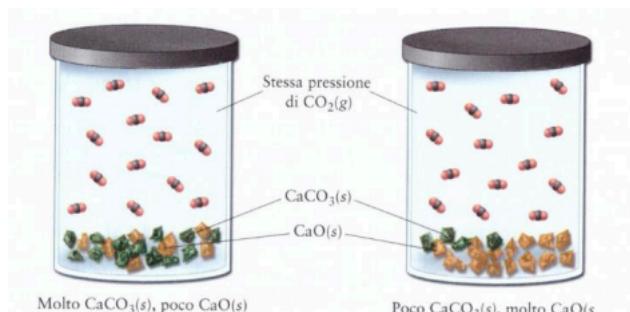
Fino ad ora abbiamo visto reazioni in cui sia reagenti che prodotti si trovavano tutti nella stessa fase, queste reazioni sono dette **equilibri omogenei**.

Quando invece si trovano in fasi diverse si parla di equilibri eterogenei. In queste reazioni la costante di equilibrio **non tiene di conto delle concentrazioni dei solidi e dei liquidi puri** presenti, ciò sarà chiarito con il concetto di **attività**.

Esempio: reazione di decomposizione del carbonato di calcio



$$P_{\text{CO}_2} = K$$



Considero due situazioni: in una aggiungo molto Carbonato di calcio e poco Ossido di Calcio, nell'altra aggiungo poco carbonato e molto ossido. Quando la reazione giunge all'equilibrio,  $\text{CO}_2$  raggiunge la medesima pressione parziale in entrambi i casi, ciò vuol dire che la  $P(\text{CO}_2)$  è indipendente dalla quantità dei solidi (purché siano entrambi presenti). In conclusione nella costante di equilibrio:

- 1) I gas compaiono come pressioni parziali espresse in atmosfere
- 2) Le specie discolte in soluzione compaiono come concentrazioni in mol/L

3) I solidi puri e i liquidi puri non compaiono nell'espressione di equilibrio (questo è valido anche per un solvente che prende parte alla reazione chimica in caso di soluzioni diluite)

- **Quoziente di reazione**

Ogni miscela di reagenti e prodotti che non sia all'equilibrio è caratterizzata da un rapporto, chiamato quoziente di reazione Q, la cui espressione è esattamente eguale alla costante di equilibrio.

$$Q = \frac{[C]^c \cdot D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad Q = \frac{p_C^c \cdot p_C^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

*Il quoziente di reazione esprime il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni o delle pressioni parziali dei prodotti e quello delle concentrazioni o pressioni parziali dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, quando la reazione non si trova in condizioni di equilibrio.”*

Q costituisce un indicatore di ciò che sta succedendo, istante per istante.

In particolare:

*Se  $Q < K$   
il **sistema non è all'equilibrio**,  
e parte dei reagenti si trasformerà nei prodotti*

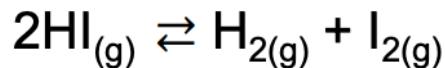
*Se  $Q > K$   
il **sistema non è all'equilibrio**,  
e parte dei prodotti si trasformerà nei reagenti*

*Se  $Q = K$   
il **sistema è all'equilibrio**.*

Ciò indica anche se la reazione dovrà spostarsi verso destra o sinistra per raggiungere l'equilibrio.

Quindi, quando una reazione non ha ancora raggiunto l'equilibrio, possiamo capirne l'andamento confrontando Q e K.

Esempio:



Prova	Concentrazioni iniziali (mol/L)			$Q = \frac{[\text{H}_2]_i \cdot [\text{I}_2]_i}{[\text{HI}]_i^2}$	Confronto Q e K ( $K = 54$ )	Prevale la reazione ...
	$[\text{HI}]_i$	$[\text{H}_2]_i$	$[\text{I}_2]_i$			
1	0,50	0,50	0,50	1	$Q < K$	
2	1,0	0,50	0,50	0,25	$Q < K$	
3	0,10	2,0	1,0	200	$Q > K$	

### • Effetto delle condizioni sull'equilibrio chimico

In generale, un equilibrio chimico può essere spostato nei seguenti modi:

- 1) Variando le concentrazioni
- 2) Variando la pressione esercitata sul sistema, se il numero delle molecole allo stato gassoso dei reagenti è diverso da quello dei prodotti
- 3) Variando la temperatura se la reazione è esotermica o endotermica

La presenza di un catalizzatore influenza solo la velocità con cui si raggiunge l'equilibrio, ma non ha nessun effetto sulla posizione dell'equilibrio perché il catalizzatore non partecipa alla reazione né come reagente né come prodotto.

### - Principio di Le Chatelier

Lo stato di equilibrio si altera se si vanno a modificare le condizioni costanti allo stato di equilibrio stesso, ossia T, P e concentrazione.

Il principio afferma che:

*“Se si impone una sollecitazione a un sistema all'equilibrio, l'equilibrio si modificherà rendendo minimo l'effetto della sollecitazione applicata raggiungendo un nuovo stato di equilibrio”*

Andremo perciò ad analizzare caso per caso, tutte le perturbazioni possibili per un sistema all'equilibrio e come risponde la K di equilibrio.

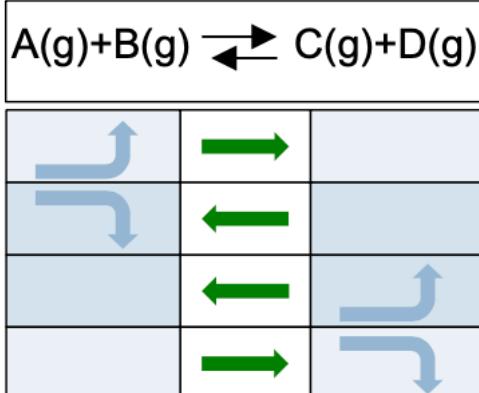
Il principio di Le Chatelier, è definito anche come **principio dell'equilibrio mobile**.

### - Variazioni di concentrazione

Per il principio di Le Chatelier, se noi andassimo ad aggiungere un reagente in un sistema all'equilibrio, questo cercherà di ripristinarsi consumando quel reagente in aggiunta e quindi si formerà del prodotto.

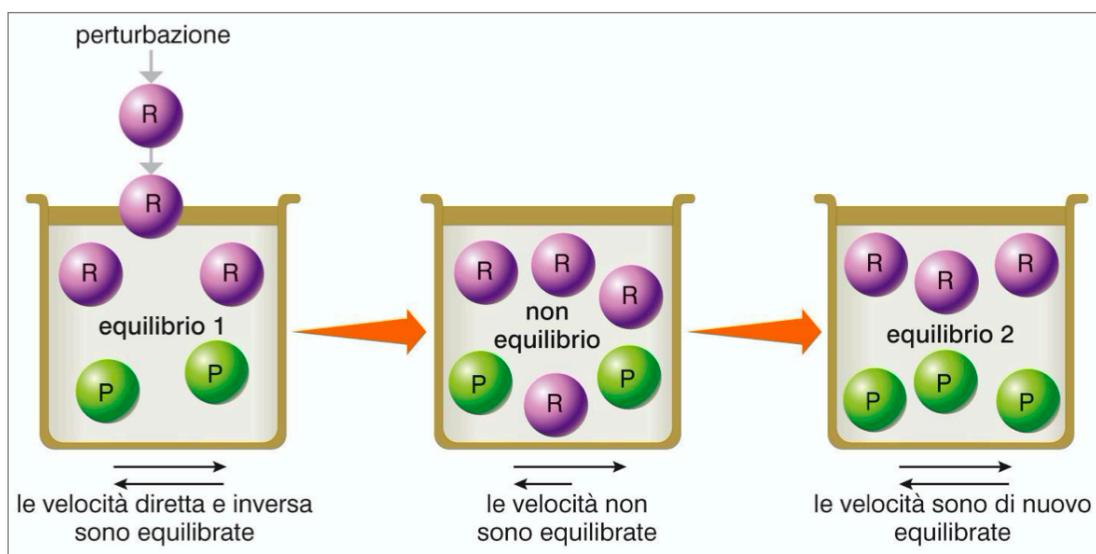
Più precisamente:

- 1) Se aggiungo una certa quantità di reagente/i in un sistema all'equilibrio, sarà favorita la reazione diretta
- 2) Viceversa, se aggiungo una certa quantità di prodotti, sarà favorita la reazione inversa



- L'aggiunta di un reagente sposta a destra l'equilibrio della reazione
- La sottrazione di un reagente sposta a sinistra l'equilibrio della reazione
- L'aggiunta di un prodotto sposta a sinistra l'equilibrio della reazione
- La sottrazione di un prodotto sposta a destra l'equilibrio della reazione

Tuttavia, la quantità di reagenti aggiunta, verrà trasformata in una quantità di prodotti corrispondente, in questo modo:

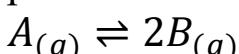


Ciò implica che all'equilibrio, il rapporto tra le concentrazioni rimanga invariato; di conseguenza la **costante di equilibrio non dipende dalle concentrazioni, poiché il loro rapporto è costante.**

### - Variazioni della pressione

In alcune reazioni, la variazione della pressione provoca lo spostamento dell'equilibrio (equilibri in fase gassosa).

Prendiamo ad esempio un sistema cilindro-pistone e una reazione tra gas perfetti:



L'espressione della costante di equilibrio sarà data dal quoziente:

$$K = \frac{(P_B)^2}{P_A}$$

Dove  $P(A)$  e  $P(B)$  sono le pressioni parziali (quindi il prodotto tra la pressione totale per la rispettiva frazione molare).

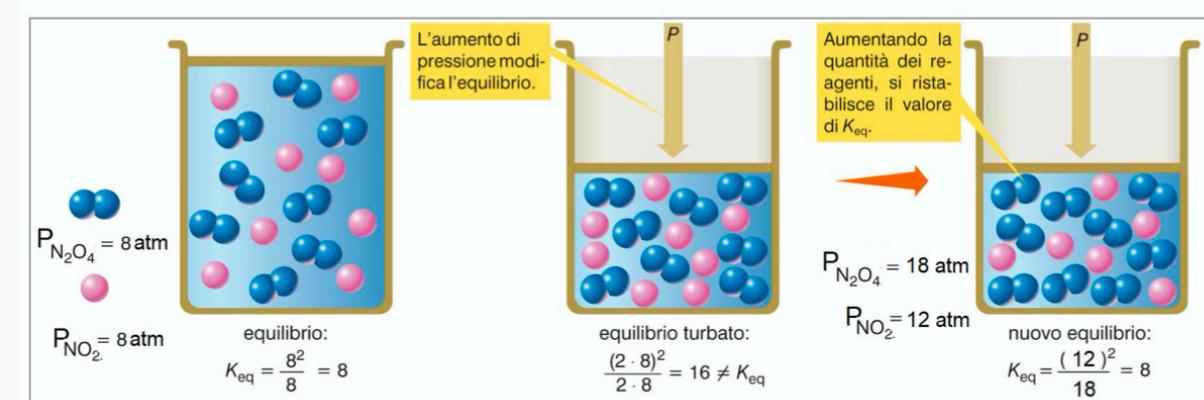
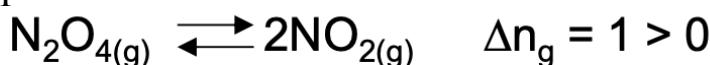
Ora consideriamo una compressione del sistema, che indurrà un aumento delle pressioni parziali; ne consegue che la pressione di B riscontrerà un aumento maggiore rispetto ad A poiché elevato al quadrato.

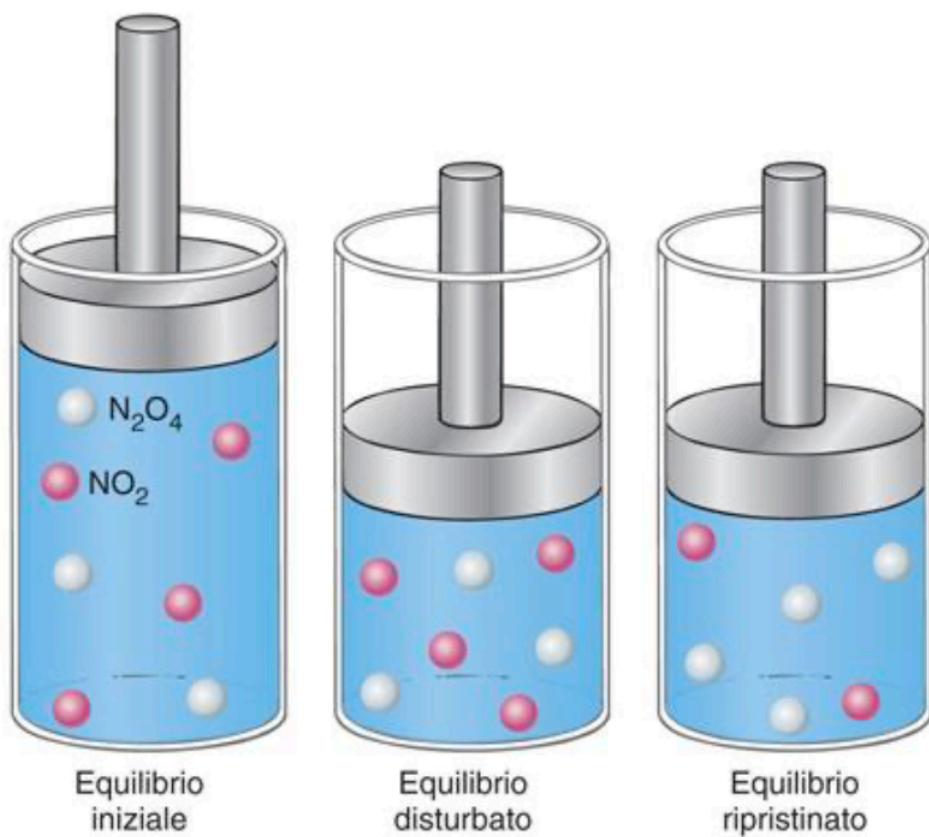
Avremo quindi che il quoziente di reazione dopo questa perturbazione, sarà diverso dalla costante di equilibrio.

Applicando il principio di Le Chatelier, per far sì che la  $K$  rimanga costante, occorre che il rapporto tra la pressione di A e di B rimanga lo stesso. Per fare ciò il sistema risponderà con un aumento della concentrazione di A (che fa aumentare anche la sua pressione parziale), proporzionale all'aumento della pressione di B.

In conclusione si ha che **la costante di equilibrio non dipende dalla variazione di pressione.**

Segue un esempio puntuale:





**Effetto di una compressione sul sistema  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$  in equilibrio.** L'effetto immediato (cilindro centrale) è di ammassare lo stesso numero di moli di gas all'interno di un volume più ristretto aumentando così la pressione totale. Ciò è parzialmente compensato dalla trasformazione di una parte di NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, riducendo così il numero totale di moli di gas.

In sintesi avremo quindi che (considero casi separati per i rapporti stechiometrici dei reagenti e prodotti):

**1)  $\Delta n(g) > 0$**

Se aumento la pressione, l'equilibrio sarà spostato verso i reagenti, mentre se diminuisco l'equilibrio sarà spostato verso i prodotti.

**2)  $\Delta n(g) = 0$**

L'aumento o diminuzione della pressione non ha alcun effetto sull'equilibrio, poiché il quoziente di reazione rimane costante

**3)  $\Delta n(g) < 0$**

Se aumento la pressione l'equilibrio si sposta verso i prodotti, se diminuisco si sposta verso i reagenti

## - VARIAZIONI DI TEMPERATURA

Abbiamo visto che a temperatura costante, la costante di equilibrio non risente dell'aumento di pressione o variazioni di concentrazione, ne consegue che **la costante di equilibrio dipende esclusivamente dalla temperatura**, ossia il suo valore varia se l'equilibrio è sottoposto a sollecitazioni termiche.

Per il principio di Le Chatelier, se io fornisco calore in sistema, questo sistema riscontrerà un aumento di temperatura, di conseguenza sarà favorita la reazione endotermica, viceversa (raffreddamento), sarà favorita quella esotermica.

Si distinguono due casi, corrispondenti a due tipi di reazione:

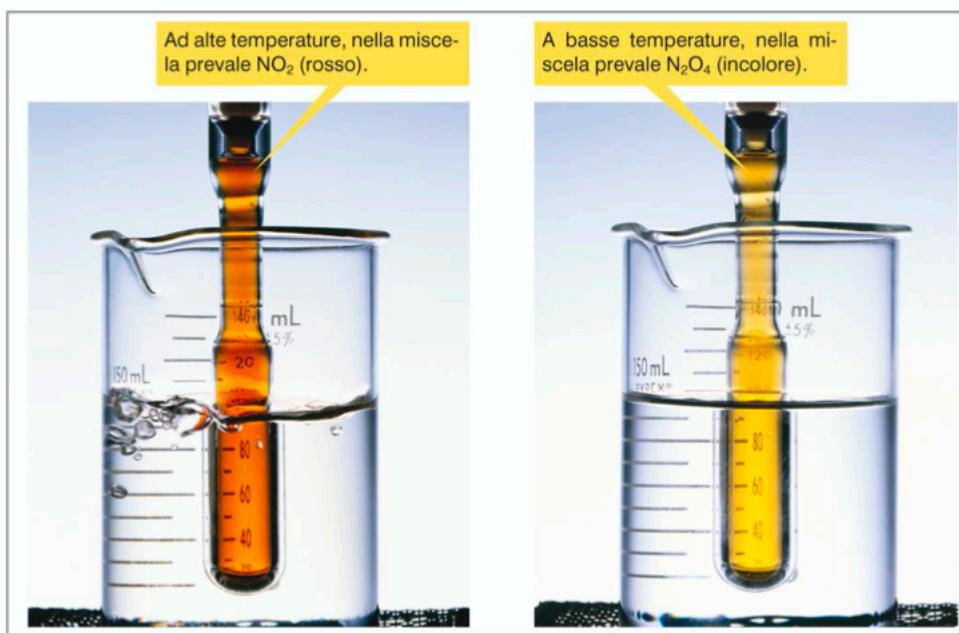
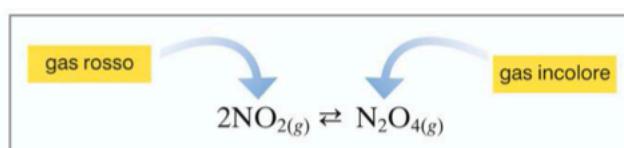
### 1) Reazione endotermica ( $\Delta H > 0$ )

Se aumenta la temperatura, la costante di equilibrio aumenta, viceversa diminuisce.

### 2) Reazione esotermica ( $\Delta H < 0$ )

Se aumenta la temperatura, la costante di equilibrio diminuisce, viceversa aumenta.

Esempio empirico:



Tuttavia, la variazione della temperatura per i processi industriali non è sempre la soluzione più adeguata.

Ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca (processo di Haber), dove si ha una reazione all'equilibrio fortemente esotermica, teoricamente per favorirla, dovrei diminuire la temperatura. Ciò però renderebbe molto sfavorevole dal punto di vista cinetico la reazione che diventerebbe molto lenta, perciò in genere si opera ad altissime temperature (400/500 °C).

(Esempi di esercizi sul quaderno)

- **DEFINIZIONE TERMODINAMICA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO**

Con il principio dell'energia libera di Gibbs, avevamo fissato che dato un  $\Delta G < 0$ , la reazione è spontanea. Adesso presa una diminuzione graduale dell'energia libera, dopo un certo tempo di reazione, questa giungerà ad una variazione di G nulla, per la quale si ha l'equilibrio chimico.

Prendiamo adesso per esempio un equilibrio in fase gassosa:

Data T, la temperatura costante del sistema, esprimo  $\Delta G$  in funzione della pressione (da una pressione P1 a P2).

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S$$

Data una temperatura costante avremo che la variazione dell'entalpia sarà nulla (ricordiamo infatti che per l'equazione di Kirkhoff  $\Delta H = C_p \Delta T$ ), quindi:

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

A questo punto, ricordiamo che l'entropia era possibile scriverla come:

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Al posto del quoziente tra volumi metto il quoziente tra pressioni (per PV = nRT), ma invertito di termini.

$$-nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Adesso sostituisco l'espressione nell'equazione di  $\Delta G$ :

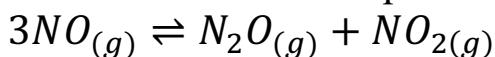
$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

Assumendo che P<sub>1</sub> sia uguale alla temperatura di riferimento (1 atm) e P<sub>2</sub> sia P, l'equazione diventa:

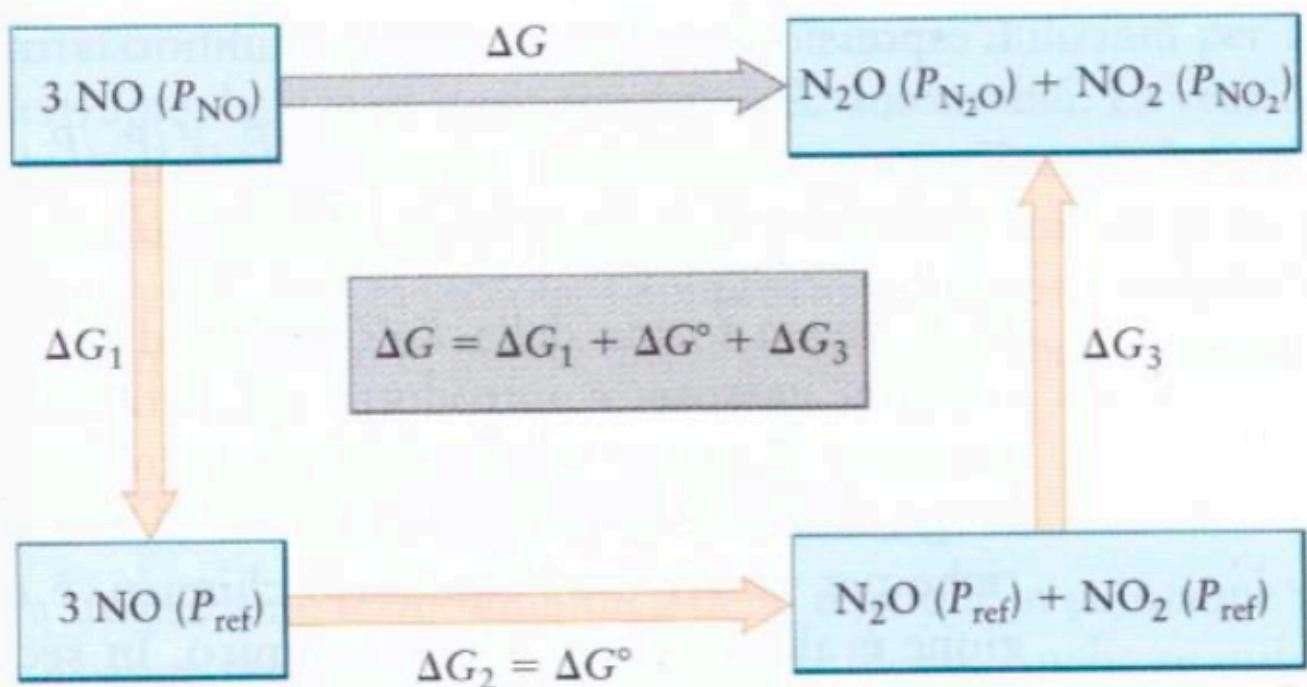
$$\Delta G = nRT \ln P$$

Prendiamo adesso un esempio pratico:

Data la reazione all'equilibrio: (Temperatura costante)



Valuto due percorsi per la reazione: uno avviene in uno stadio unico, ottenendo direttamente i prodotti alla loro pressione parziale e un altro, che avviene in più stadi, in cui prima porto il reagente alla pressione di riferimento, poi faccio avvenire la reazione e successivamente porto i prodotti a pressione data.



L'energia libera di Gibbs è a tutti gli effetti una funzione di stato, perciò non è importante il percorso, ma solo gli stadi iniziali e finali, perciò il  $\Delta G$  dovrà essere lo stesso sia per il percorso in grigio che per quello in rosa.

Quindi:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Adesso, con la legge ricavata precedentemente, andiamo a scrivere le espressioni dei singoli  $\Delta G$ .

$$\Delta G_1 = 3RT \ln \frac{P_{ref}}{P_{NO}} = RT \ln \left( \frac{P_{ref}}{P_{NO}} \right)^3$$

$$\Delta G_2 = \Delta G^\circ$$

$$\Delta G_3 = RT \ln \frac{P_{N_2O}}{P_{ref}} + RT \ln \frac{P_{NO_2}}{P_{ref}}$$

Quindi andando a sommare le tre  $\Delta G$  otteniamo che:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{(P_{N_2O}/P_{ref})(P_{NO_2}/P_{ref})}{(P_{NO}/P_{ref})^3} \right]$$

Quando la reazione avrà raggiunto l'equilibrio ( $\Delta G = 0$ )

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{\left( \frac{P_{N_2O}}{P_{ref}} \right) \cdot \left( \frac{P_{NO_2}}{P_{ref}} \right)}{\left( \frac{P_{NO}}{P_{ref}} \right)^3} \right]$$

Osservo che l'espressione all'interno del logaritmo è esattamente la **costante di equilibrio**, che può essere estratta con operazioni algebriche:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K$$

Dato che K dipende da T, la esprimo in funzione della temperatura:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K(T)$$

$$K(T) = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

(Definizione Termodinamica della costante di equilibrio)

Nota bene che:

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

Quindi, mentre l'entalpia e l'entropia sono calcolate a temperature standard (298K), la T nell'espressione sopra, **non è quella standard**, perciò occorre che venga fornita (o calcolata) caso per caso.

Analogamente si può dimostrare che

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{c_2}{c_1} \right)$$

Perciò, assumendo che  $c_1$  sia la concentrazione di riferimento e  $c_2 = c$  in molarità.

$$\Delta G = nRT \ln c$$

La variazione  $\Delta G$  per una generica reazione:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[ \frac{\left( \frac{[C]}{c_{ref}} \right)^c \cdot \left( \frac{[D]}{c_{ref}} \right)^d}{\left( \frac{[A]}{c_{ref}} \right)^a \cdot \left( \frac{[B]}{c_{ref}} \right)^b} \right]$$

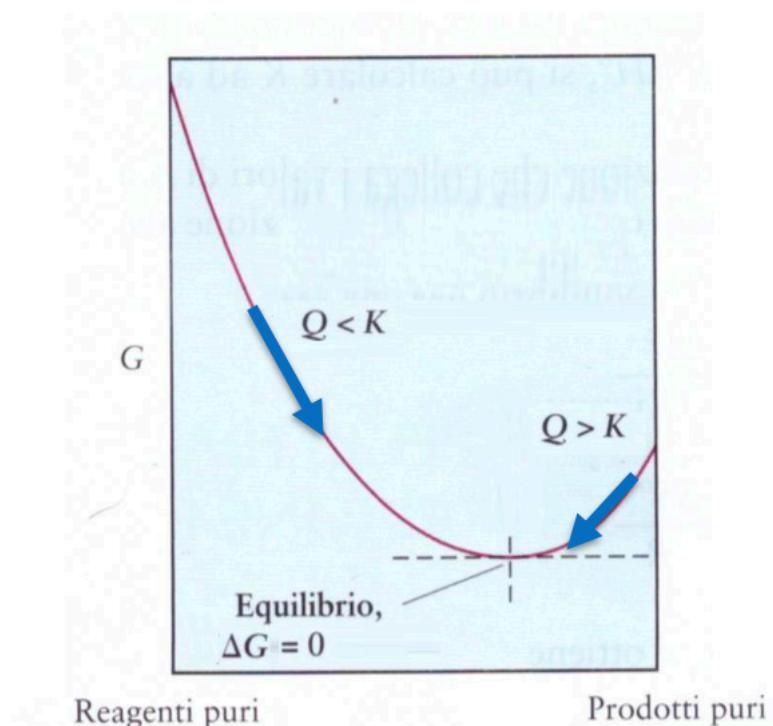
Quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio:  $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left[ \frac{\left( \frac{[C]}{c_{ref}} \right)^c / \left( \frac{[D]}{c_{ref}} \right)^d}{\left( \frac{[A]}{c_{ref}} \right)^a / \left( \frac{[B]}{c_{ref}} \right)^b} \right]$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln \left[ \frac{[C]^c / [D]^d}{[A]^a / [B]^b} \right]_{eq} = RT \ln K$$

**Nota bene:** quando la reazione non è all'equilibrio si ha che:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$



### • EFFETTO QUANTITATIVO DI T SULL'EQUILIBRIO

Riprendiamo la legge della  $K(T)$ :

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln K(T)$$

Adesso ricaviamo  $\ln K$  ed esprimiamolo in funzione de entalpia ed entropia:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

Considerando una variazione di temperatura (entalpia ed entropia rimangono nei valori costanti standardizzati), si ha che:

$$\ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (\text{EQUAZIONE DI VAN'T HOFF})$$

L'equazione è ricavata attraverso considerazioni matematiche sulle derivate (ad esempio se vado a derivare  $\frac{\Delta S^{\circ}}{R}$ , questa è 1 poiché costante)

Si deduce quindi che:

Variazione di temperatura $\Delta T$	Spostamento equilibrio
Aumento ( $\Delta T > 0$ )	Verso destra per $\Delta H > 0$ Verso sinistra per $\Delta H < 0$
Diminuzione ( $\Delta T < 0$ )	Verso destra per $\Delta H < 0$ Verso sinistra per $\Delta H > 0$

## • EQUILIBRI ACIDO BASE

Tra le reazioni all'equilibrio più importante, vi sono gli equilibri tra una base e un acido.

### ○ Idrossidi (Basi)

Gli idrossidi sono composti basici che derivano dalla reazione di un ossido metallico con l'acqua.

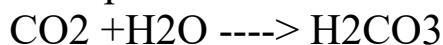
Esempio: Idrossido di sodio



### ○ Ossiacidi e Idracidi (Acidi)

Gli ossiacidi derivano dalla reazione di un'anidride con l'acqua e formano un composto acido del tipo  $\text{HX}(\text{non metallo})\text{O}$

Esempio: Acido carbonico



Gli idracidi invece sono composti binari formati dalla reazione di un non metallo con idrogeno elementare, normalmente il non metallo è un alogeno o lo zolfo.

Esempio: HS (Acido Solfidrico)

Gli acidi e le basi se posti in soluzione acquosa tendono a dissociarsi o a ionizzarsi per dare soluzioni acide o basiche.

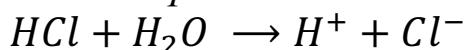
Nota bene: La dissociazione è caratteristica del legame ionico, mentre la ionizzazione del legame covalente.

La prima vera teoria sulla natura degli acidi e delle basi fu sviluppata da Svante Arrhenius nel 1903.

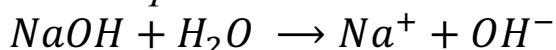
### ○ Teoria di Arrhenius

Questa prevedeva due definizioni fondamentali per acidi e basi (che furono necessarie per l'elaborazione delle teorie successive):

Acidi: “*Specie chimica che in soluzione acquosa libera ioni  $H^+$* ”



Basi: “*Specie chimica che in soluzione acquosa libera ioni  $OH^-$* ”



Tuttavia la teoria prevedeva alcuni limiti, perciò fu superata in breve tempo:

- È applicabile solo alle soluzioni acquose

- Non spiega il comportamento acido e basico di sostanze che non contengono atomi di idrogeno e gruppi OH dissociabili

### ○ Teoria di Bronsted Lowry

Le definizioni per questa teoria sono le seguenti:

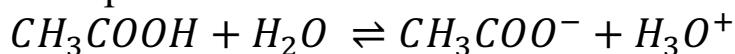
Acido: "Specie chimica che libera ioni  $H^+$ , se c'è una base che può accettarli (deve contenere almeno un atomo di idrogeno nella formula, legato ad uno molto elettronegativo)"

Base: "Specie chimica capace di accettare ioni  $H^+$  da un acido (è caratterizzata da un doppietto elettronico libero, mediante il quale forma un legame covalente dativo con ioni  $H^+$ )"

Ciò implica che un acido può esistere solo in presenza di una base e viceversa, ossia che un acido manifesta le sue proprietà qualora fosse presente una base che possa accettare un trasferimento di protoni.

La teoria afferma quindi che **acidi e basi esistono solo in coppia coniugata**.

Esempio: Acido acetico

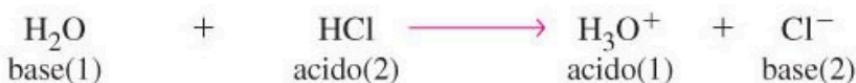
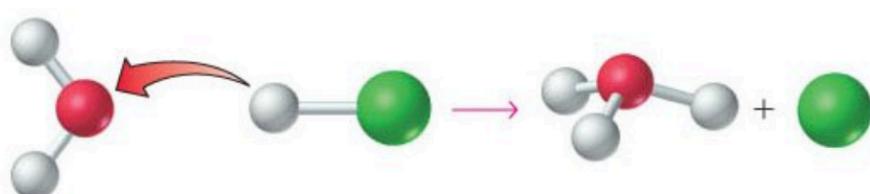
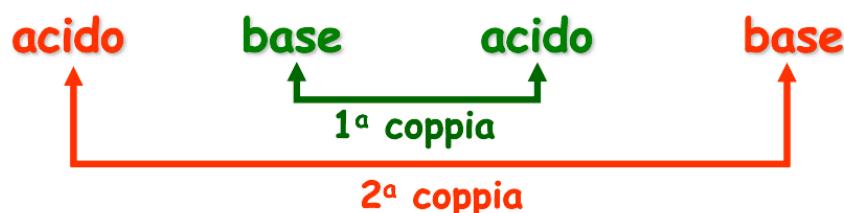


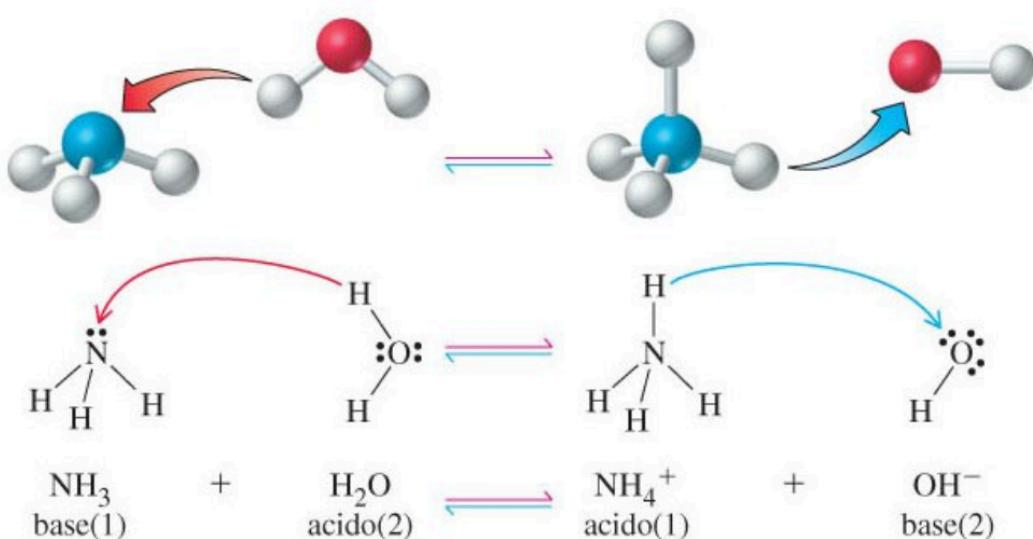
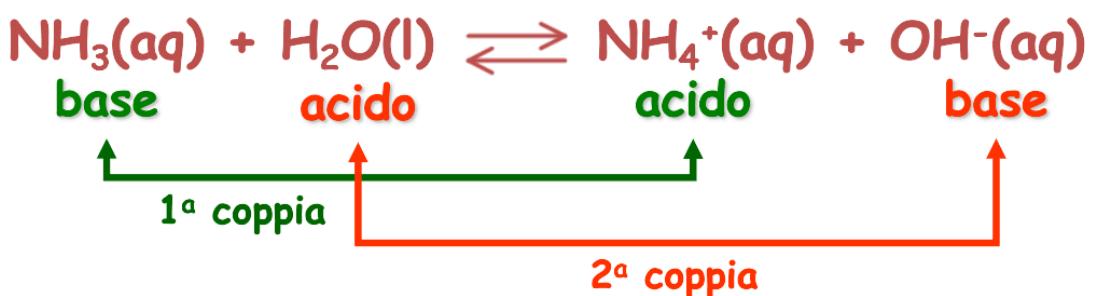
Si hanno perciò coppie coniugate che sono:

$CH_3COO^-$  è la base coniugata dell'acido acetico

$H_3O^+$  è l'acido coniugato della base ( $H_2O$ )

Una reazione acido base è perciò caratterizzata sempre da due coppie coniugate acido base.





La teoria di Bronsted Lowry aveva superato quella di Arrhenius in quanto:

- Acidi e basi possono essere sia sostanze molecolari, sia ioni
- Possiamo avere solventi diversi sull'acqua
- Alcune sostanze ( dette **anfotere** o **anfiprotiche**) possono reagire sia da base, sia da acido a seconda della sostanza con cui reagiscono.

Una specie può comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui viene fatta reagire. Ad esempio **H<sub>2</sub>O si comporta da base con HCl** (accetta un protone formando H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), **ma si comporta da acido con NH<sub>3</sub>** (cede il protone formando OH<sup>-</sup>).

Specie di questo tipo, che possono agire sia come acido che come base in dipendenza dell'altro reagente, vengono dette **anfiprotiche** (o anfotere).

### ○ Teoria di Lewis

Le definizioni per Lewis sono:

Acido: "Specie chimica in grado di accettare una coppia di elettroni"

Base: "Specie chimica in grado di donare una coppia di elettroni"

Inoltre viene introdotto il concetto di acidi e basi **forti e deboli**.

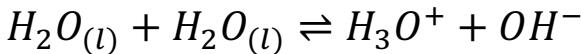
In particolare un'acido o base forte, si dissocia completamente in soluzione acquosa, mentre uno debole si dissocia secondo un equilibrio chimico.

- Autoprotolisi dell'acqua

Un fenomeno particolare dell'acqua è l'autoprotolisi, ossia una reazione in cui l'acqua si ionizza da sola, poiché agisce sia da base che da acido.

Questa reazione, anche se avviene in piccolissima parte, rende l'acqua un conduttore seppure debole.

Impostiamo perciò l'equilibrio:



Scriviamo adesso la costante di equilibrio (a temperatura standard di 25°)

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3,2 \times 10^{-18}$$

Poiché il valore della costante di equilibrio è molto piccolo, vuol dire che gli ioni prodotti dall'autoprotolisi avranno una concentrazione molto piccola, perciò la concentrazione dell'acqua molecolare può essere approssimata a costante ed è uguale a quella dell'acqua pura.

1L (H<sub>2</sub>O) = 1Kg

Perciò il numero di moli di acqua in un litro, sarà:

$$n = \frac{1000g}{18\frac{g}{mol}} = 55,6 \text{ mol}$$

La concentrazione dell'acqua sarà dunque uguale a 55,6M.

Adesso dato che la concentrazione dell'acqua è costante, possiamo portarla dentro K<sub>c</sub>, ottenendo la K<sub>w</sub> (Water)

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3,2 \times 10^{-18}$$

$\underbrace{[H_2O]^2}_{K_w} K_c = [H_3O^+][OH^-]$

**La costante di prodotto ionico dell'acqua (K<sub>w</sub>)** a temperatura standard assume il valore di  $K_w = 10^{-14}$

Poiché in acqua pura, all'equilibrio la concentrazione di cationi e anioni deve essere la stessa, avremo che:

$$K_w = [H^+][OH^-] = x^2$$

Da cui:

$$x^2 = 10^{-14}$$

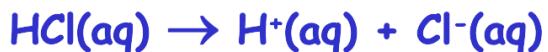
$$x = 10^{-7} \quad [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

## Acidi forti

Abbiamo visto che un **acido forte** è caratterizzato dal fatto che in soluzione aquosa esso cede completamente il protone all'acqua, cioè:



Tale reazione è spesso scritta più semplicemente



che illustra come la reazione di ionizzazione dell'acido cloridrico sia completa.

Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di HCl. Poiché HCl si dissocia completamente avremo:

$$[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$$

A rigore dovremmo considerare un **ulteriore contributo alla concentrazione di  $\text{H}^+$  dovuto all'autoionizzazione dell'acqua**.

Questo contributo è però di solo  $10^{-7}$  mol/L per l'acqua pura e sarà ancora minore in presenza di ulteriori ioni  $\text{H}^+$  in soluzione per il principio di Le Chatelier. Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua può quindi essere tranquillamente trascurato.



Questa considerazione vale solo per soluzioni abbastanza concentrate, con concentrazioni  $\geq 10^{-6}$  di acidi forti; per soluzioni molto diluite gli ioni  $\text{H}^+$  provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua non sono più trascurabili.

L'autoionizzazione dell'acqua è comunque sempre presente ed è l'unica responsabile della presenza di ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione, la cui concentrazione può essere calcolata dall'espressione per la costante del prodotto ionico dell'acqua.

## Basi forti

Una **base forte** è caratterizzata dal fatto che in soluzione acquosa si dissocia completamente in ioni OH<sup>-</sup> cioè:



Consideriamo ad esempio una soluzione 0,10 M di NaOH. Poiché NaOH si dissocia completamente avremo:

$$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M}$$

Il contributo dell'autoionizzazione dell'acqua è ancora trascurabile (<10<sup>-7</sup> mol/L) per quanto riguarda la concentrazione di OH<sup>-</sup>; è però l'unica fonte di ioni H<sup>+</sup>, la cui concentrazione si calcola quindi da:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot 0,1$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Infatti dall'espressione:

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

sapendo che  $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$  si può ricavare  $[\text{OH}^-]$ . Infatti:

$$10^{-14} = 0,1 \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ M}$$

Tipici acidi forti sono:

HCl	acido cloridrico
HBr	acido bromidrico
HI	acido iodidrico

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acido solforico
HNO <sub>3</sub>	acido nitrico
HClO <sub>4</sub>	acido perclorico

**Tipiche basi forti sono gli idrossidi del gruppo IA e IIA:**

LiOH	idrossido di litio
NaOH	idrossido di sodio
KOH	idrossido di potassio

Ca(OH) <sub>2</sub>	idrossido di calcio
Sr(OH) <sub>2</sub>	idrossido di stronzio
Ba(OH) <sub>2</sub>	idrossido di bario

Una soluzione si definisce **acida, basica o neutra** a seconda che:

$$[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

**soluzione acida**

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

**soluzione neutra**

$$[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

**soluzione basica**

○ **La scala (o indice) di pH**

Per evitare di usare numeri molto piccoli o sconvenienti, risulta più comodo esprimere la concentrazione degli ioni H<sup>+</sup> di una soluzione in termini di logaritmi, questo da origine alla scala di pH, definito come:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Risulta ovvio che il pH dell'acqua sia 7 (**pH neutro**)

Perciò la definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

La definizione di acidità e basicità può essere riformulata in termini di pH:

$$\text{pH} < 7$$

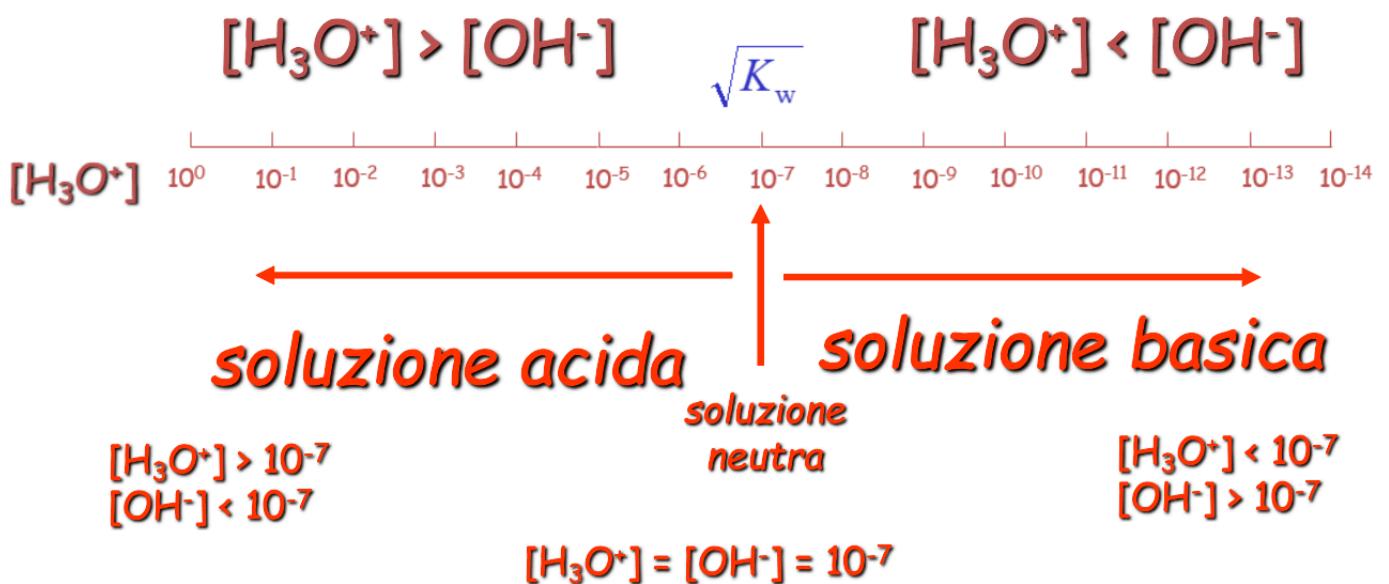
**soluzione acida**

$$\text{pH} = 7$$

**soluzione neutra**

$$\text{pH} > 7$$

**soluzione basica**



Si definisce anche il pOH come:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

pH e pOH sono strettamente legati fra loro:

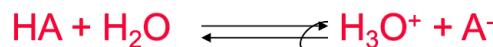
$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$-\log([H^+][OH^-]) = -\log(10^{-14})$$

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

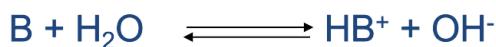
**Equilibrio di dissociazione di un acido debole  
in acqua**



La dissociazione di un acido o di una base è una reazione all'equilibrio ed ha una propria costante di equilibrio ( $K_a$  per gli ACIDI e  $K_b$  per le BASI )

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

**Equilibrio di dissociazione di una base debole  
in acqua**



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

Se la costante ha un valore elevato, l'equilibrio è spostato a destra (la sostanza è completamente dissociata) e la sostanza si dice un **Acido o Base FORTE**

Se invece la costante è piccola, l'equilibrio è spostato a sinistra (la sostanza è parzialmente dissociata) e la sostanza si dice un **Acido o Base DEBOLE**

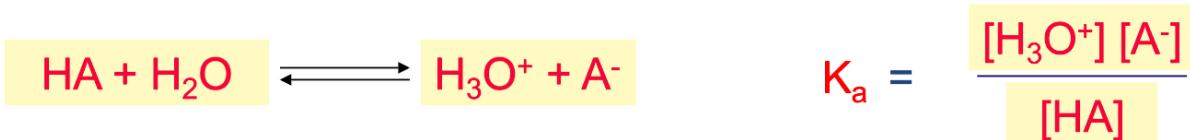
Costanti di ionizzazione di acidi in acqua a 25°C

Acido	HA	$\text{A}^-$	$K_a$	$pK_a$
Iodidrico	HI	$\text{I}^-$	$\sim 10^{11}$	~ -11
Bromidrico	HBr	$\text{Br}^-$	$\sim 10^9$	~ -9
Perclorico	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	$\sim 10^7$	~ -7
Cloridrico	HCl	$\text{Cl}^-$	$\sim 10^7$	~ -7
Clorico	$\text{HClO}_3$	$\text{ClO}_3^-$	$\sim 10^3$	~ -3
Solforico (1)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	$\sim 10^2$	~ -2
Nitrico	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\sim 20$	~ -1.3
Ione idronio	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	1	0.0
Iodico	$\text{HIO}_3$	$\text{IO}_3^-$	$1.6 \times 10^{-1}$	0.80
Ossalico (1)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5.9 \times 10^{-2}$	1.23
Solforo (1)	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	$1.54 \times 10^{-2}$	1.81
Solforico (2)	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{-2}$	1.92
Cloroso	$\text{HClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96
Fosforico (1)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7.52 \times 10^{-3}$	2.12
Arsenico (1)	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$5.0 \times 10^{-3}$	2.30
Cloroacetico	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85
Fluoridrico	HF	F <sup>-</sup>	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
Nitroso	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$4.6 \times 10^{-4}$	3.34
Formico	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	$1.77 \times 10^{-4}$	3.75
Benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6.46 \times 10^{-5}$	4.19
Ossalico (2)	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6.4 \times 10^{-5}$	4.19
Azotidrico	$\text{HN}_3$	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.9 \times 10^{-5}$	4.72
Acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1.76 \times 10^{-5}$	4.75
Propionico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87
Ione piridinio	$\text{HC}_5\text{H}_5\text{N}^+$	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	$5.6 \times 10^{-6}$	5.25
Carbonico (1)	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$4.3 \times 10^{-7}$	6.37
Solforo (2)	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$1.02 \times 10^{-7}$	6.91
Arsenico (2)	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\text{HAsO}_4^{2-}$	$9.3 \times 10^{-8}$	7.03
Solfidrico	$\text{H}_2\text{S}$	HS <sup>-</sup>	$9.1 \times 10^{-8}$	7.04
Fosforico (2)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.23 \times 10^{-8}$	7.21
Ipolchloroso	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$3.0 \times 10^{-8}$	7.53
Cianidrico	HCN	CN <sup>-</sup>	$6.17 \times 10^{-10}$	9.21
Ione ammonio	$\text{NH}_4^+$	NH <sub>3</sub>	$5.6 \times 10^{-10}$	9.25
Carbonico (2)	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$4.8 \times 10^{-11}$	10.32
Arsenico (3)	$\text{HAsO}_4^{2-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$3.0 \times 10^{-12}$	11.53
Perossido di idrogeno	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2^-$	$2.4 \times 10^{-12}$	11.62
Fosforico (3)	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$2.2 \times 10^{-13}$	12.67
Acqua	$\text{H}_2\text{O}$	OH <sup>-</sup>	$1.0 \times 10^{-14}$	14.00

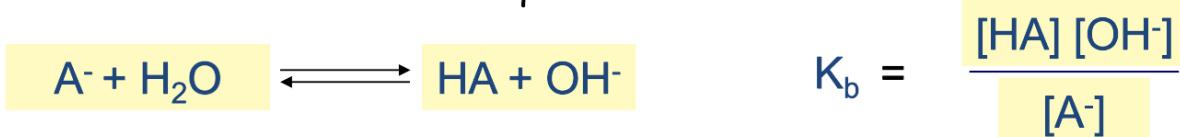
(1), (2) e (3) indicano, rispettivamente, la prima, seconda e terza costante di ionizzazione.

### Costanti di dissociazione acida e basica per una coppia acido-base coniugata

Consideriamo l'equilibrio di dissociazione dell'acido HA



e la reazione della base A<sup>-</sup> in acqua

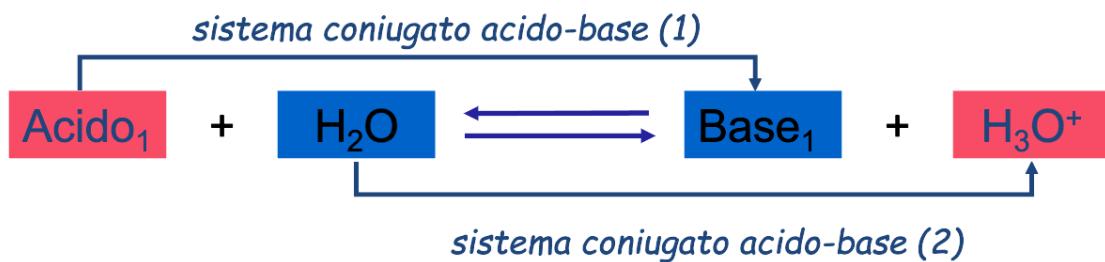


calcoliamo ora il prodotto delle due costanti:

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

**Secondo la teoria di Bronsted e Lowry una delle due sostanze che partecipano all'equilibrio acido-base può essere il solvente stesso, ad esempio l'acqua**

**La forza degli acidi e delle basi è determinata sulla base del solvente nel quale si instaura l'equilibrio**



**Tanto maggiore la capacità dell'acido di trasferire il proprio protone all'acqua, tanto più forte sarà l'acido**

$$K_a K_b = K_w \longrightarrow K_b = K_w / K_a$$



**Quanto più forte è un acido, tanto più debole è la sua base coniugata.  
Quanto più forte è una base, tanto più debole è il suo acido coniugato.**

TABLE 17.1 Relative Strengths of Some Common Brønsted-Lowry Acid and Bases

Acid		Conjugate Base	
Perchloric acid	$\text{HClO}_4$	Perchlorate ion	$\text{ClO}_4^-$
Hydroiodic acid	$\text{HI}$	Iodide ion	$\text{I}^-$
Hydrobromic acid	$\text{HBr}$	Bromide ion	$\text{Br}^-$
Hydrochloric acid	$\text{HCl}$	Chloride ion	$\text{Cl}^-$
Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Hydrogen sulfate ion	$\text{HSO}_4^-$
Nitric acid	$\text{HNO}_3$	Nitrate ion	$\text{NO}_3^-$
Hydronium ion <sup>a</sup>	$\text{H}_3\text{O}^+$	Water <sup>a</sup>	$\text{H}_2\text{O}$
Hydrogen sulfate ion	$\text{HSO}_4^-$	Sulfate ion	$\text{SO}_4^{2-}$
Nitrous acid	$\text{HNO}_2$	Nitrite ion	$\text{NO}_2^-$
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
Carbonic acid	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Hydrogen carbonate ion	$\text{HCO}_3^-$
Ammonium ion	$\text{NH}_4^+$	Ammonia	$\text{NH}_3$
Hydrogen carbonate ion	$\text{HCO}_3^-$	Carbonate ion	$\text{CO}_3^{2-}$
Water	$\text{H}_2\text{O}$	Hydroxide ion	$\text{OH}^-$
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Methoxide ion	$\text{CH}_3\text{O}^-$
Ammonia	$\text{NH}_3$	Amide ion	$\text{NH}_2^-$

<sup>a</sup>The hydronium ion–water combination refers to the ease with which a proton is passed from one water molecule to another; that is,  
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

## Da cosa dipende la forza di un acido ?



Dalla intensità del dipolo



Differenza di elettronegatività

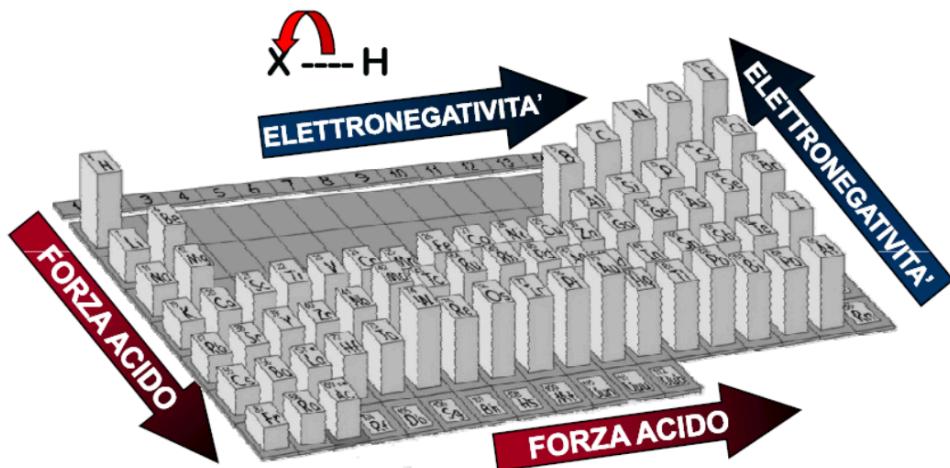


Forza di legame che diminuisce  
all'aumentare delle dimensioni  
atomiche

## FORZA DI ACIDI

### ACIDI BINARI

La forza degli acidi binari aumenta spostandosi da sinistra verso destra in un periodo e scendendo lungo un gruppo



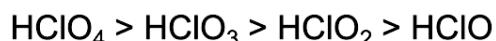
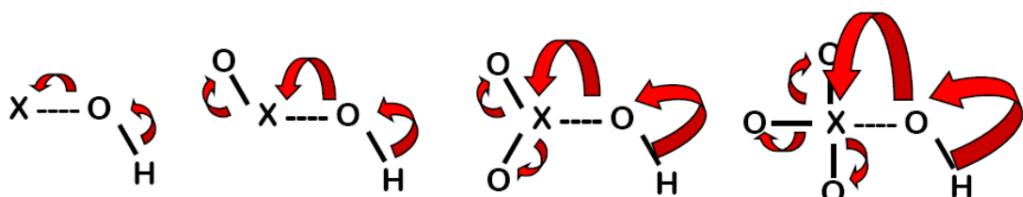
- Effetto della polarità del legame: all'aumentare dell'elettronegatività di X la forza acida aumenta
- Effetto della forza del legame H-X: all'aumentare delle dimensioni di X il legame si indebolisce e la forza acida aumenta



## FORZA DI ACIDI

### OSSIACIDI

La forza degli ossiacidi aumenta all'aumentare dell'**ELETTRONEGATIVITÀ** del non metallo e del **NUMERO di ATOMI di OSSIGENO NON PROTONATI** che si legano ad esso



## Acidi e basi deboli

A differenza degli acidi e delle basi forti, gli acidi e le basi deboli sono solo parzialmente dissociati in soluzione acquosa e stabiliscono un equilibrio.

### Acidi deboli

Un acido debole, indicato genericamente HA, in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una costante di ionizzazione acida:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

in cui  $[H_2O]$  è omesso perché costante.

Nota  $K_a$  per un acido debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di HA,  $H^+$  e  $A^-$  per una soluzione con concentrazione nota di HA utilizzando i metodi generali visti per gli equilibri.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di HA,  $H^+$  e  $A^-$  e il pH di una soluzione di un acido debole 0,1 M con  $K_a=1,4\times10^{-5}$



Conc. iniziali	0,10	~ 0	0
----------------	------	-----	---

Variazioni	-x	+x	+x
------------	----	----	----

Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x
----------------------------------	--------	---	---

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

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

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad  $x$ ; essa può però essere notevolmente semplificata notando che poiché  $K_a$  è molto piccola la reazione è molto poco spostata verso destra e di conseguenza  $x$  sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10 - x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

$$1,4 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10}$$

Se la concentrazione dell'acido è maggiore di 100 o 1000 volte della  $K_a$  si può approssimare

$$x^2 = 1,4 \times 10^{-5} \times 0,10 = 1,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,4 \times 10^{-6}} = 1,2 \times 10^{-3}$$

Verifichiamo innanzitutto l'approssimazione fatta:

$$x = 0,0012 \ll 0,10 \quad 0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0988 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[H^+] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 2,92$$

$$[A^-] = x = 1,2 \times 10^{-3}$$

$$[HA] = 0,10 - x = 0,0998 \approx 0,10$$

### Grado di ionizzazione

Il grado di ionizzazione di un acido (o base) è definito come il rapporto fra la concentrazione di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio e la concentrazione totale presente inizialmente.

Moltiplicato per 100 corrisponde alla percentuale di acido (base) che è ionizzato all'equilibrio.

Nel caso precedente si ha:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 1,2 \times 10^{-2} \times 100 = 1,2\%$$

In generale per un acido debole l'approssimazione  $x \ll [HA]_0$  che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_a \ll [HA]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2-10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni  $H^+$  può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]_0}$$

come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

## Basi deboli

Una base debole, indicata genericamente  $B$ , in soluzione acquosa stabilisce il seguente equilibrio di ionizzazione:



per la quale si definisce una **costante di ionizzazione basica**:

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

in cui  $[H_2O]$  è omesso perché costante.

Ad esempio per una tipica base debole quale l'ammoniaca:



Ad ogni base debole è associato un valore caratteristico di  $K_b$ .

Tipiche basi deboli sono l'ammoniaca e le ammine organiche quali:

$\text{NH}_3$	ammoniaca
$\text{NH}_2\text{CH}_3$	metilammina
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	piridina

In pratica si considerano basi forti tutte quelle che hanno  $K_b >> 1$ , mentre le basi deboli hanno  $K_b < 1$ .

NB:  $K_b(\text{OH}^-) = 1$

Nota  $K_b$  per una base debole è possibile calcolare facilmente le concentrazioni all'equilibrio di B,  $\text{BH}^+$  e  $\text{OH}^-$  per una soluzione con concentrazione nota di B in maniera analoga a quella vista per gli acidi deboli. Occorre un solo passaggio in più se si vuole ricavare il pH.

Esempio - Calcolare le concentrazioni di tutte le specie e il pH di una soluzione 0,10 M di metilammina ( $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$ )

$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ (\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$			
Conc. iniziali	0,10	0	~0
Variazioni	-x	+x	+x
Concentrazioni all'equilibrio	0,10-x	x	x

Dall'equazione della costante di equilibrio si ha:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \quad 4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Questa è un'equazione di secondo grado da risolvere rispetto ad  $x$  e può ancora essere semplificata poiché  $K_b$  è molto piccola e quindi  $x$  sarà molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione iniziale 0,10:

$$x \ll 0,10 \quad \Rightarrow \quad 0,10-x \approx 0,10$$

Si ha quindi:

$$4,3 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 4,3 \times 10^{-4} \times 0,10 = 4,3 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{4,3 \times 10^{-5}} = 6,6 \times 10^{-3}$$

L'approssimazione fatta è ancora valida:

$$x = 0,0066 \ll 0,10 \quad 0,10-x = 0,10 - 0,0066 = 0,0934 \approx 0,10$$

Le concentrazioni all'equilibrio sono quindi:

$$[\text{OH}^-] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = x = 6,6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = 0,10 - x = 0,10 - 6,6 \times 10^{-3} = 0,0934 \approx 0,10$$

Il calcolo non dà direttamente  $[\text{H}^+]$  e per calcolare il pH conviene prima calcolare il pOH e poi sottrarre a 14

$$\text{pOH} = -\log(6,6 \times 10^{-3}) = 2,2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,2 = 11,8$$

Il grado di ionizzazione di tale base vale:

$$\text{grado di ionizzazione} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]_0} = \frac{6,6 \times 10^{-3}}{0,10} = 6,6 \times 10^{-2}$$

$$\% \text{ ionizzazione} = 6,6 \times 10^{-2} \times 100 = 6,6\%$$

In generale per una base debole l'approssimazione  $K_b \ll [B]_0$  che permette di evitare di risolvere l'equazione di secondo grado vale se si ha:

$$K_b \ll [B]_0 \quad \text{almeno di un fattore } 10^2-10^3$$

In questi casi la concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  può essere calcolata direttamente con la formula:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [B]_0}$$

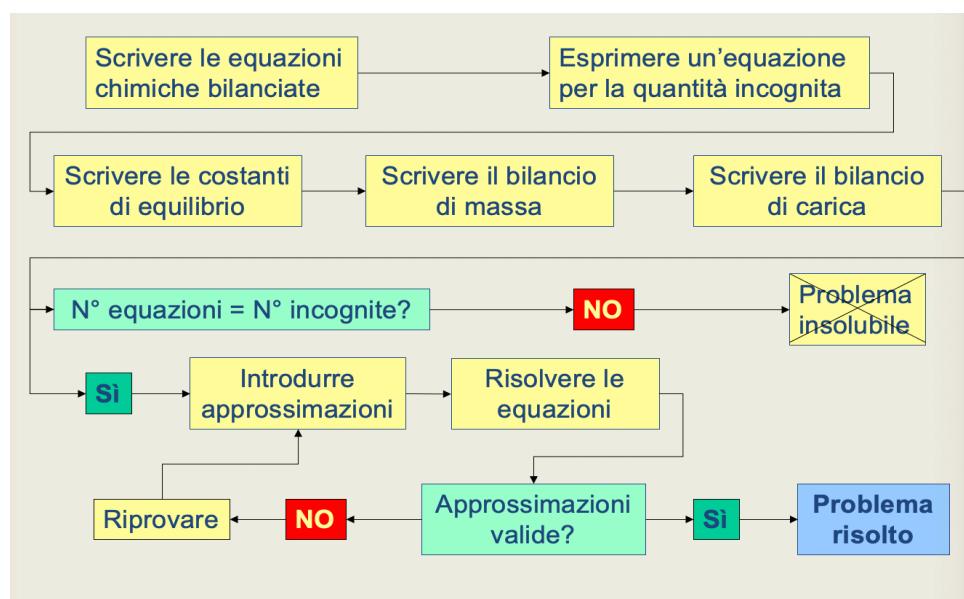
come in pratica fatto nell'esercizio precedente.

## ○ EQUILIBRI SIMULTANEI

Molte delle soluzioni di laboratorio e tutti i sistemi reali contengono composti che interagiscono tra loro per dare luogo a più equilibri. Per affrontare questo tipo di equilibri è necessario impostare tre tipi di equazioni algebriche che mettono in relazione i vari componenti della soluzione:

- 1) Espressioni delle costanti degli equilibri in gioco
- 2) Equazioni di bilancio di massa
- 3) Equazioni di bilancio di carica

In particolare esiste un metodo sistematico per risolvere qualsiasi tipo di equilibrio simultaneo, schematizzato in questo modo:

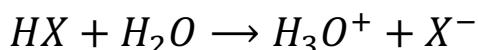


## ○ Soluzione di acido forte molto diluito

In soluzioni sufficientemente concentrate di acido, il contributo alla concentrazione di H<sup>+</sup>, fornito dalla autoprotolisi dell'acqua è trascurabile. Ma per soluzioni di acidi forti in cui la concentrazione va al di sotto di un certo valore, non si può più trascurare gli ioni liberi nell'acqua pura.

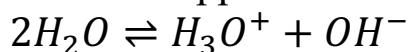
Per:  $C_a < 10^{-6}$

**Es:** Data la reazione, si calcoli la concentrazione degli ioni H<sup>+</sup> in soluzione:



La reazione produrrà una quantità di ioni uguale alla concentrazione dell'acido ( $[HX] = [H_3O^+]$ )

Adesso è opportuno considerare anche l'autoprotolisi dell'acqua:



Ciò darà una concentrazione di H<sup>+</sup> totali che sarà uguale a:

$$[H_{tot}^+] = Ca + [H^+]$$

Dove Ca è la concentrazione iniziale dell'acido, mentre [H<sup>+</sup>] sono gli ioni derivati dalla ionizzazione acquosa.

In particolare gli ioni [H<sup>+</sup>] dell'autoprotolisi sono dati dall'equazione di equilibrio (posta la concentrazione di OH<sup>-</sup> = x)

$$K_w = [OH^-][H^+]$$

$$10^{-14} = [x][Ca + x]$$

Da qui ricavo x e ottengo la concentrazione degli H<sup>+</sup> derivati dall'autoprotolisi:

$$[H_{tot}^+] = Ca + x$$

Ovviamente la stessa cosa vale per una base forte molto diluita:

Il trattamento è analogo a quello visto per gli acidi forti

$$C_b < 10^{-6}$$

$$[OH^-]^2 - C_B[OH^-] - K_w = 0$$

→ OH<sup>-</sup> da autoionizzazione H<sub>2</sub>O

$$[OH^-]_{tot} = C_B + [OH^-]$$

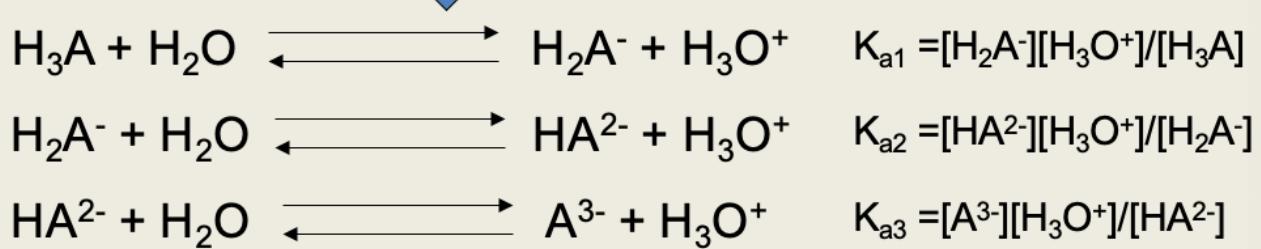
$$pOH = -\log [OH^-]_{tot}$$

$$\downarrow$$

$$pH = 14 - pOH$$

- **Acidi e basi poliprotici** Digitare l'equazione qui.

Riguardano acidi e basi che possono dissociarsi parzialmente, in più fasi. In particolare un acido poliprotico può cedere più di un protone, mentre una base poliprotica può acquistarne più di uno.



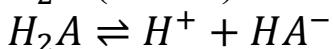
L'equilibrio in questo caso viene trattato esattamente nello stesso modo di un acido debole e si calcola la concentrazione di H<sup>+</sup> per ciascuna dissociazione; si ha quindi una Ka diversa per ogni dissociazione. Tuttavia se l'ordine di grandezza di Ka di una seconda (o terza) dissociazione è molto più piccolo della Ka della prima dissociazione, possiamo trascurare le moli di H<sup>+</sup> liberate dalle suddette dissociazioni. Più precisamente:

**In pratica, se  $K_{a1} > 100K_{a2}$  si può ritenere sufficiente tenere in considerazione solo la prima dissociazione per il calcolo del pH. Analogi ragionamenti vale per il caso di una base.**

- **Esempio metodo sistematico per poliprotici**

Prendiamo per esempio un acido diprotico

$H_2A$  (debole) ad una concentrazione C<sub>a</sub> e considero le dissociazioni:



Scrivo le espressioni per le due costanti di equilibrio Ka

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Scrivo il bilancio di massa per le concentrazioni:

$$Ca = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}]$$

Scrivo il bilancio di carica:

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

Adesso posso valutare due approssimazioni, ossia eliminare dai bilanci i termini provenienti dalla seconda dissociazione, ossia  $A^{2-}$

Unisco le quattro condizioni e imposto il sistema (con le approssimazioni)

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$Ca \approx [HA^-] + [H_2A]$$

$$[H^+] \approx [HA^-]$$

Ovviamente le approssimazioni vanno valutate, ossia bisogna valutare le due  $K_a$

Ho ottenuto 4 relazioni e le mie incognite sono 4, quindi posso procedere e applicare sostituzioni:

Si otterrà dopo svariati calcoli che:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - K_{a1}Ca = 0$$

Perciò la **concentrazione finale degli ioni H<sup>+</sup>** sarà:

$$[H^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}Ca}}{2}$$

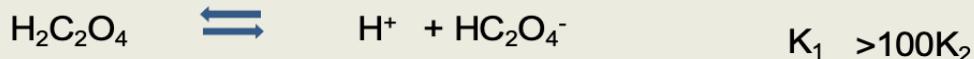
Allo stesso modo per una base diprotica si ha:

$$[OH^-] = \frac{-K_{b1} + \sqrt{K_{b1}^2 + 4K_{b1}Cb}}{2}$$

## Esempio:

### ESEMPIO 1

Calcolare il pH di una soluzione di acido ossalico 0,2 M. le costanti di dissociazione del  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sapendo che  $K_1 = 3,8 \times 10^{-2}$   $K_2 = 4,9 \times 10^{-5}$ .



$$0,2 \text{ M} \quad \frac{x^2}{0,2 - x} = 3,8 \times 10^{-2}$$

Calcolo usando la formula molto approssimata

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HA}]_0} \quad [H^+] = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2} = 8,7 \cdot 10^{-2} ; \quad \text{pH} = 1,06 .$$

$0,2 \text{ M} = 20 \times 10^{-2}$  valore confrontabile con  $8,7 \times 10^{-2}$  la formula approssimata non è applicabile

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = K_{a1} \quad \frac{x^2}{0,2 - x} = 3,8 \times 10^{-2}$$

$$x^2 + 3,8 \times 10^{-2}x - 0,76 \times 10^{-2} = 0 \quad x = (\text{H}^+) = 7,02 \times 10^{-2} \quad \text{pH} = 1,154$$

Coincide con la formula ottenuta per gli acidi diproici



$$[\text{H}^+] = \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 c_a}}{2}$$

Applicando la formula

$$[\text{H}^+] = \frac{-3,8 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(3,8 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 3,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2}}{2} = 7 \cdot 10^{-2}$$

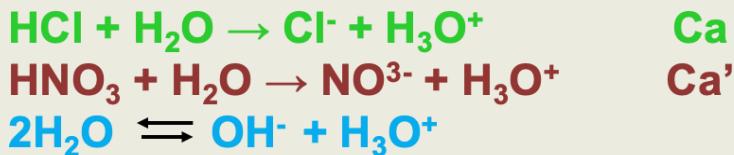
$$\text{pH} = -\log 7 \cdot 10^{-2} = 1,154.$$

$$K_1 > 100K_2$$



## MISCELE DI ACIDI

Miscela di due acidi forti



Essendo la soluzione sicuramente acida  
si può trascurare l'autoprotolisi dell' $\text{H}_2\text{O}$

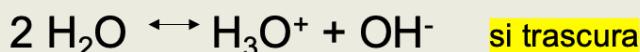


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Ca} + \text{Ca}'$$

Miscela di due basi forti

$$[\text{OH}^-] = \text{Cb} + \text{Cb}'$$

## Miscela di un acido debole (AH) con un acido debole (BH)



Se  $K^1$  e  $K^2 < 10^{-5}$  e  $C^1a$  e  $C^2a > 10^{-6}$

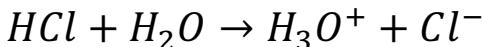
$$\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{K^1 C^1 a + K^2 C^2 a}$$

## Miscela di un base debole (BH) con una base debole (B'H)

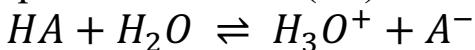
$$\text{OH}^- = \sqrt{Kb^1 C^1 b + Kb^2 C^2 b}$$

- Miscela di un acido debole (AH) con un acido forte (HCl)

Prendiamo la reazione di dissociazione dell'HCl:



In questa reazione si ha che la concentrazione degli ioni  $H^+$  è uguale a quella dell'acido (Ca)



La reazione, data una certa  $K_a$  dell'acido debole di concentrazione  $C_a$ , avverrà all'equilibrio, perciò si ottiene che la quantità degli ioni negativi e positivi:

$$[A^-] = x$$

$$[H_3O^+] = x + Ca$$

(è necessario contare che tra gli ioni  $H^+$  in soluzione sono presenti anche quelli derivati dalla dissociazione di HCl, quindi la loro concentrazione sarà  $x + Ca$ )

Scriviamo adesso la  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[x+Ca][x]}{[Ca'-x]}$$

$$x = \frac{-(Ca+Ka)+\sqrt{(Ca+Ka)^2+4KaCa'}}{2}$$

$$[H^+]_{tot} = x + Ca$$

### Elettroliti ANFOTERI

*Specie anfiprotiche (o anfotere):*

*specie che possono comportarsi tanto come acidi quanto come basi*

**SALI ACIDI** : sali derivanti dalla parziale neutralizzazione degli acidi poliprotici con una base



Lo ione  $HA^-$  che deriva dalla dissociazione in acqua del sale NaHA partecipa contemporaneamente ai due equilibri:



Nel primo equilibrio si comporta come acido (la costante di equilibrio è la seconda costante di dissociazione dell'acido  $H_2A$ );

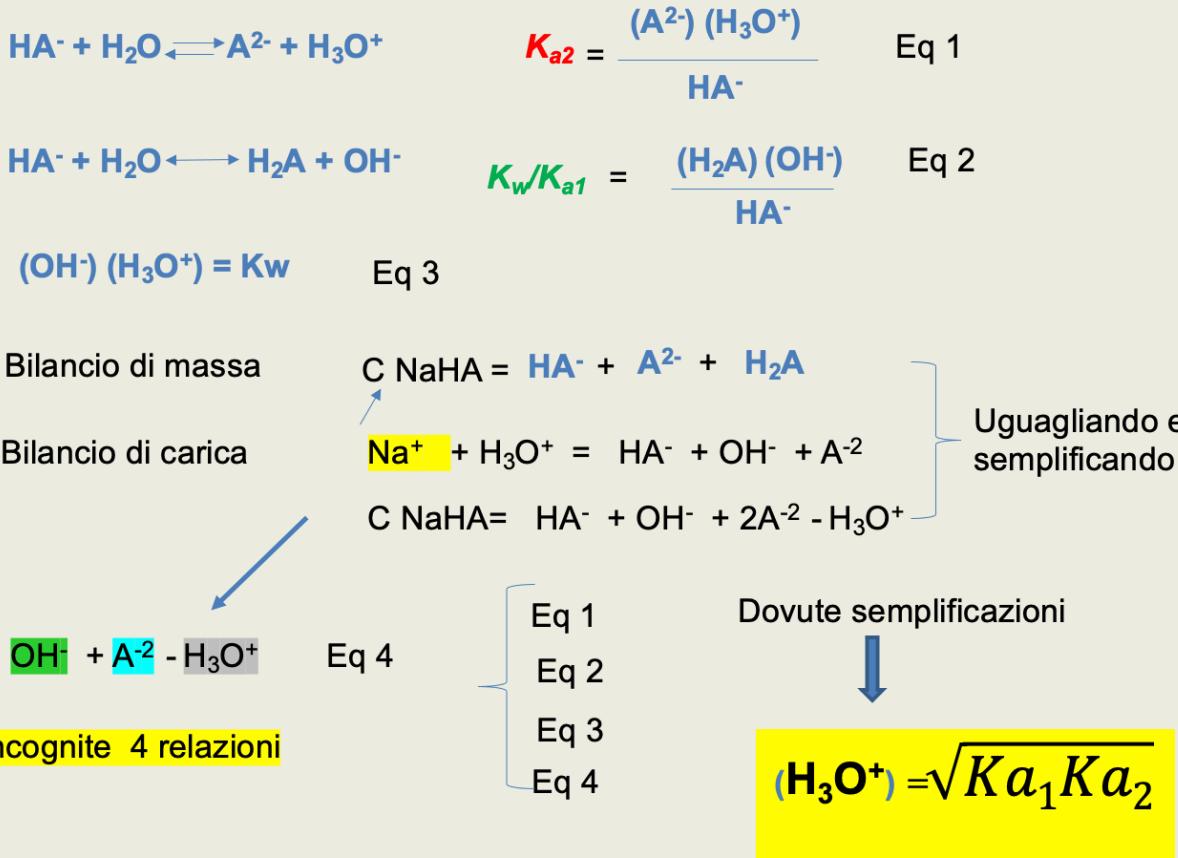


Nel secondo equilibrio si comporta come base (la costante di equilibrio è la costante di basicità dello ione  $HA^-$ , dipendente dalla prima costante di dissociazione dell'acido  $H_2A$ ).

Se il primo equilibrio è più spostato verso destra del secondo equilibrio, la soluzione risulta acida. Inversamente, se il secondo equilibrio è più spostato verso destra del primo equilibrio, la soluzione è basica.

$K_b > K_{a2}$  soluzione basica

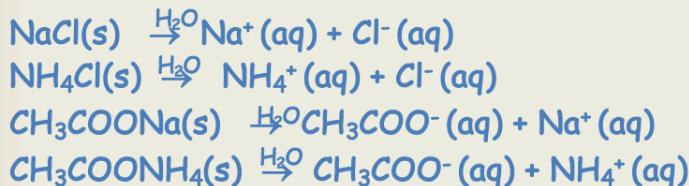
$K_b < K_{a2}$  soluzione acida



## Il pH di Soluzioni Saline Equilibri di Idrolisi

I SALI sono composti ionici, ottenibili dalla reazione di neutralizzazione di un acido con una base.

In soluzione acquosa i sali sono dissociati negli ioni costituenti:



Sperimentalmente si osserva che alcune soluzioni saline hanno reazione neutra, altre **acida**, altre ancora **basica**.

Questo comportamento si spiega considerando che i cationi e gli anioni costituenti il sale sono l'acido e la base coniugata della base e dell'acido usati per formare il sale. Inoltre, i cationi e gli anioni sono acidi e basi tanto più forti quanto più deboli sono le basi e gli acidi ad essi coniugati. In acqua daranno le relative reazioni di dissociazione.

## Sali di acidi forti e basi forti

Se abbiamo una soluzione di NaCl, poiché gli ioni costituenti sono i coniugati di un **acido forte** (HCl) e di una **base forte** (NaOH),  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  non hanno alcuna tendenza ad accettare o donare protoni all'acqua



**Soluzioni di sali derivanti da acidi e basi FORTI sono neutre**

## Sali di acidi forti e basi deboli

Consideriamo una soluzione ottenuta sciogliendo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in acqua



Mentre lo ione  $\text{Cl}^-$  è stabile in acqua, lo ione  $\text{NH}_4^+$  è l'**acido coniugato della base debole  $\text{NH}_3$**  ed è quindi in grado di cedere un protone all'acqua secondo la reazione:



La soluzione risulterà dunque **acida**.

La reazione tra  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  fondamentalmente non è diversa dalle altre reazioni acido-base. Tuttavia una reazione tra uno ione e l'acqua viene detta **reazione di idrolisi**. Si dice allora che lo ione ammonio si **idrolizza** (a differenza dello ione cloruro).

**Le soluzioni dei sali di una base debole e un acido forte sono acide**

## Sali di basi forti e acidi deboli

Consideriamo una soluzione ottenuta sciogliendo dell'acetato di sodio  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in acqua



In questo caso lo ione  $\text{Na}^+$  è stabile, mentre lo ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  è la base coniugata dell'acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ed è quindi in grado di accettare un protone dall'acqua secondo la reazione:



La soluzione risulta dunque basica. Lo ione acetato si idrolizza.

**Le soluzioni dei sali di una base forte e un acido debole sono basiche**

### pH di una soluzione salina

Consideriamo ad esempio di voler calcolare il pH di una soluzione di NaCN. Per prima cosa serve la  $K_b$  della reazione di idrolisi dello ione  $\text{CN}^-$ :



$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Le costanti basiche di anioni di acidi deboli (così come le costanti acide di cationi di basi deboli, quale  $\text{NH}_4^+$ ) non sono normalmente riportate in tabella perché sono strettamente legate alle costanti acide degli acidi deboli corrispondenti.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

A esempio, sapendo che l'HCN ha  $K_a = 4,9 \times 10^{-10}$  si ricava la  $K_b$  dello ione  $\text{CN}^-$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5}$$



Il procedimento è del tutto analogo a quello visto per calcolare il pH di una soluzione di un acido o una base debole.

## Idrolisi

Poiché i sali possono essere considerati come il prodotto di reazioni di neutralizzazione possiamo anche classificare il loro comportamento in base all'acido e alla base da cui provengono

riassumendo

sale da acido forte-base forte

es NaCl

neutra

sale da acido forte-base debole

es NH<sub>4</sub>Cl

acida

sale da acido debole-base forte

es CH<sub>3</sub>COONa

basica

sale da acido debole-base debole

es NH<sub>4</sub>CN

{ acida se  $K_a > K_b$   
basica se  $K_b > K_a$

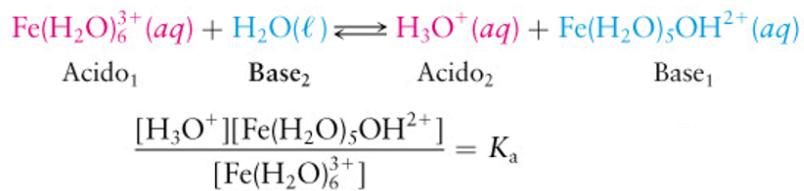
$$H^+ = \sqrt{K_a K_w / K_b}$$

## Il pH di Soluzioni Saline

Soluzione salina (esempi)	pH	Natura degli ioni	Ione che reagisce con l'acqua
Neutra [NaCl, KBr, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	7,0	Catione di base forte  Anione di acido forte	Nessuno
Acida (NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Br)	<7,0	Catione di base debole  Anione di acido forte	Catione
Acida [Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub> , FeBr <sub>3</sub> ]	<7,0	Catione piccolo, di carica elevata  Anione di acido forte	Catione
Basica (CH <sub>3</sub> COONa, KF, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	>7,0	Catione di base forte  Anione di acido debole	Anione



## Cationi metallici di piccole dimensioni e di carica elevata danno reazioni di idrolisi acida



Carattere acido e valori di  $K_a$  di alcuni cationi comuni in acqua\*

Carattere	Esempi	$K_a$	$\text{p}K_a$
<b>Acido</b>			
Cationi metallici piccoli e a carica elevata	$\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)}$ come $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Cr}^{3+} \text{ (aq)}$ come $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Al}^{3+} \text{ (aq)}$ come $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)}$ come $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{Ni}^{2+} \text{ (aq)}$ come $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$ come $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$3,5 \times 10^{-3}$ $1,3 \times 10^{-4}$ $1,4 \times 10^{-5}$ $3,2 \times 10^{-8}$ $9,3 \times 10^{-10}$ $8 \times 10^{-11}$	2,46 3,89 4,85 7,49 9,03 10,1

## Soluzioni TAMPONE

**Un tampone è una soluzione che varia in maniera trascurabile il proprio pH in seguito all'aggiunta di quantità moderate di un acido o di una base forte.**

Una soluzione tampone contiene una coppia acido-base coniugata cioè un acido e la sua base coniugata in equilibrio fra di loro.

**I tamponi possono essere costituiti da:**

- un acido debole e la sua base coniugata (es.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
- una base debole e il suo acido coniugato (es.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ )

Si consideri l'esempio dell'acido acetico e della sua base coniugata, lo ione acetato presente in un sale come l'acetato di sodio.



Cosa succede se si aggiunge una modica quantità di HCl alla soluzione?



Lo ione acetato "tampona" la forza acida di HCl, impedendo che si liberino ioni  $\text{H}^+$  in soluzione.

E se si aggiunge una modica quantità di NaOH alla soluzione?



Lo ione idrossido prodotto dalla dissoluzione di NaOH è "tamponato" dall'acido acetico.

Ovviamente il tampone funziona bene fino a quando le quantità di acido o base forte aggiunti rimangono inferiori alle quantità di acido e base coniugata presenti.

A questo proposito si parla di **potere tampone** intendendo la quantità di acido o di base con cui il tampone può reagire prima che si produca una variazione significativa di pH.

La capacità di un tampone dipende dalla sua **concentrazione** e dal suo **pH**.

Un tampone più concentrato ha una maggiore capacità tamponante.

È anche importante il rapporto fra le quantità di acido e di base coniugata presenti nel tampone. Queste devono essere paragonabili (il rapporto deve essere circa 1 e può differire al massimo per un fattore 10) affinché la soluzione non perda il suo potere tampone.

## pH di una soluzione tampone

Consideriamo un tampone costituito da un generico acido debole HA e dalla sua base coniugata  $A^-$  in concentrazioni iniziali note pari a  $[HA]_0$  e  $[A^-]_0$ .

L'equilibrio di dissociazione acida di HA è:



Riarrangiando l'espressione precedente abbiamo:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Si noti che [HA] e  $[A^-]$  sono le concentrazioni all'equilibrio: dato però che  $K_a$  è piccolo e che la presenza di  $A^-$  sposta verso sinistra l'equilibrio, tali concentrazioni sono quasi uguali alle concentrazioni  $[HA]_0$  e  $[A^-]_0$  usate nella preparazione del tampone.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_0}{[A^-]_0}$$

Prendendo il logaritmo di entrambi i membri dell'equazione con il segno meno, si ha:

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} = pK_a + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

che in termini generali può essere scritta:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acido}]}$$

nota come equazione di Henderson-Hasselbalch.

Se nel tampone  $[HA]_0 = [A^-]_0$  (sono le condizioni in cui il potere tampone è massimo) si ha:

$$[H_3O^+] = K_a \quad pH = pK_a$$

## La composizione delle soluzioni e il pH

### ACIDO MONOPROTICO

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

Chiamiamo  $C_T$  la concentrazione totale di tutte le specie derivanti dalla dissociazione dell'acido e introduciamo le frazioni di ciascuna specie, definite come:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_T}$$

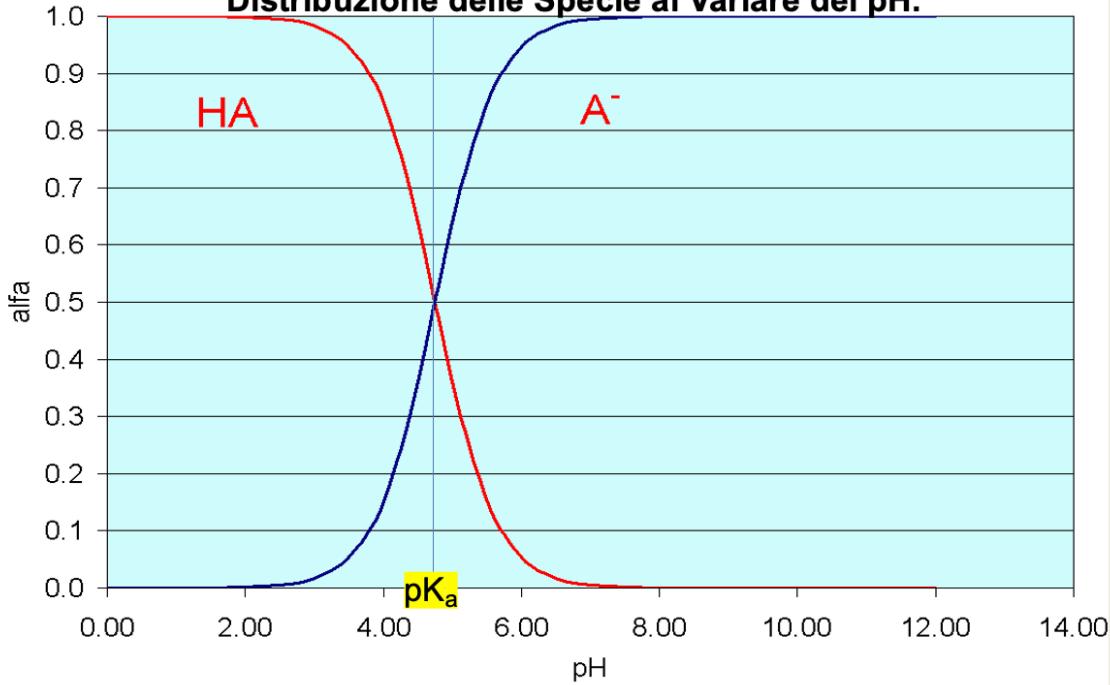
$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_T}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_T} = \frac{[HA]}{([HA] + [A^-])} = \frac{[HA]}{\left([HA] + \frac{K_a [HA]}{[H^+]}\right)} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

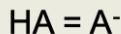
$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_T} = \frac{[A^-]}{([HA] + [A^-])} = \frac{[A^-]}{\left(\frac{K_a [HA]}{[H^+] + K_a} + [A^-]\right)} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

## La composizione delle soluzioni e il pH

Distribuzione delle Specie al Variare del pH.



$$K_a = \frac{[H_3O^+] [A^-]}{[HA]} \quad \rightarrow \quad pH = pK_a$$



### ACIDO MONOPROTICO

## La composizione delle soluzioni e il pH

Distribuzione delle Specie al Variare del pH.

**ACIDO BIPROTICO**

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T}$$

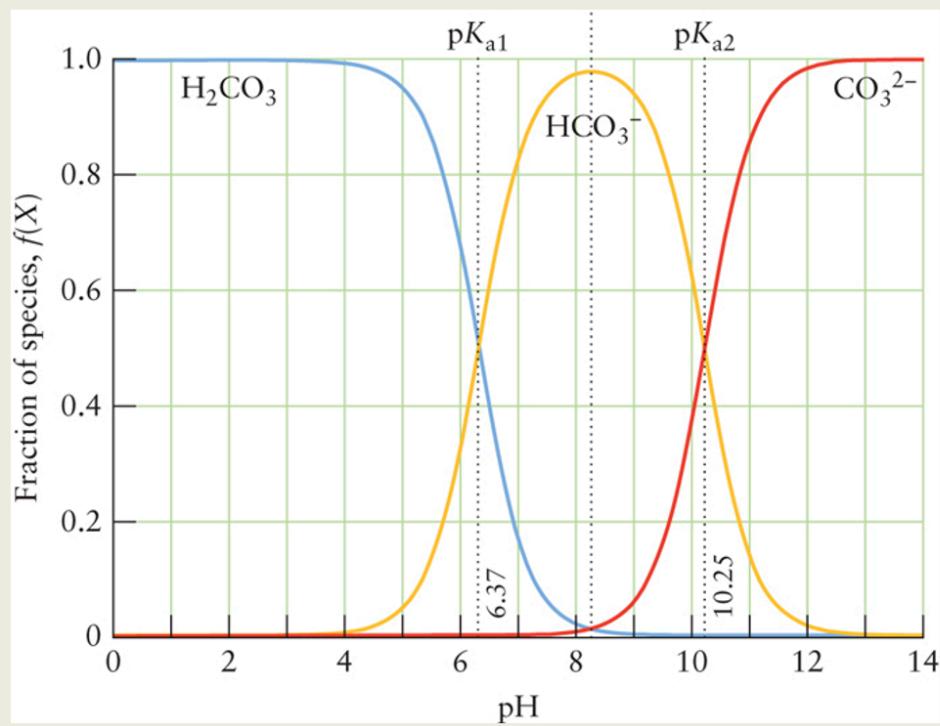
$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+] K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

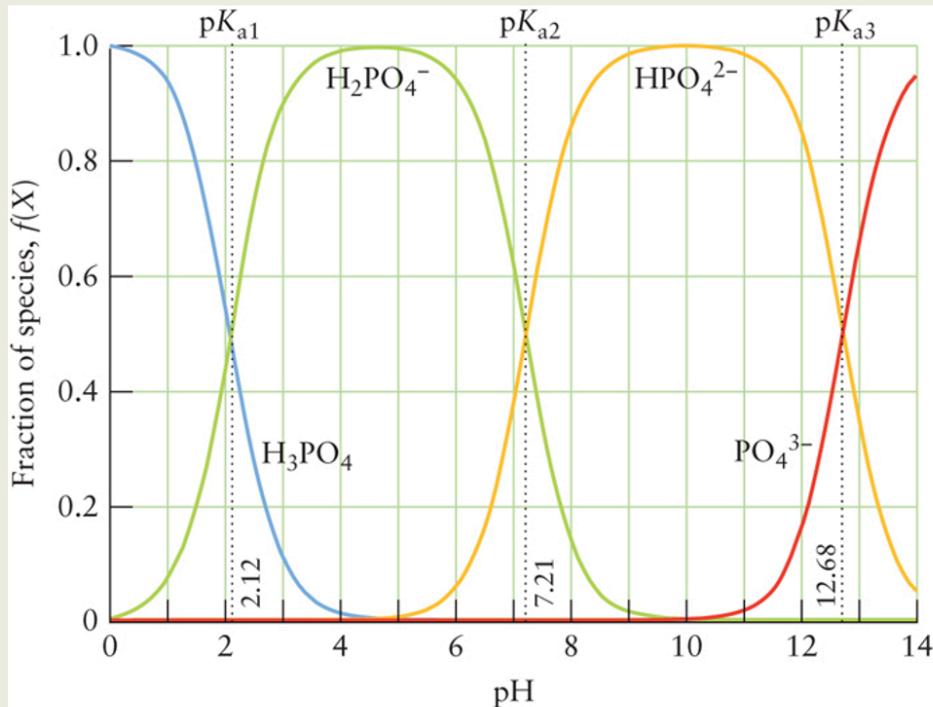
## La composizione delle soluzioni e il pH

**ACIDO BIPROTICO**



## La composizione delle soluzioni e il pH

**ACIDO TRIPROTICO**



## ○ I SALI

I sali sono composti chimici di carica neutra costituiti da due o più ioni che si organizzano in un reticolo cristallino in modo da formare un solido.

In genere derivano dalla reazione di un acido e una base in soluzione acquosa; se ne distinguono principalmente di due tipi:

### - Sali ternari

Derivano dalla reazione di un ossiacido e un idrossido, i quali formano il sale e molecole di acqua. I sali ternari sono formati da un metallo, un non metallo l'ossigeno.

Seguono alcuni esempi:

Acido	Residuo	Esempi di sali	Nome tradizionale
$H_2SO_3$ acido solforoso	$SO_3^{2-}$ solfito	$Na_2SO_3$ $CaSO_3$	solfito di sodio solfito di calcio
$H_2SO_4$ acido solforico	$SO_4^{2-}$ solfato	$K_2SO_4$ $Al_2(SO_4)_3$	solfato di potassio solfato di alluminio
$HClO$ acido ipocloroso	$ClO^-$ ipoclorito	$NaClO$ $Ba(ClO)_2$	ipoclorito di sodio ipoclorito di bario
$HClO_2$ acido cloroso	$ClO_2^-$ clorito	$KClO_2$ $Zn(ClO_2)_2$	clorito di potassio clorito di zinco
$HClO_3$ acido clorico	$ClO_3^-$ clorato	$LiClO_3$ $Al(ClO_3)_3$	clorato di litio clorato di alluminio
$HClO_4$ acido perclorico	$ClO_4^-$ perclorato	$KClO_4$ $Cu(ClO_4)_2$	perclorato di potassio perclorato rameico

### - Sali binari

Sono composti ionici che derivano dalla reazione di un idracido con una base; sono costituiti da un catione metallico e da un anione di un non metallo (in genere alogeni o zolfo)

Seguono alcuni esempi:

Composto	Nomenclatura tradizionale	Nomenclatura IUPAC
$NaCl$	cloruro di sodio	cloruro di sodio
$Na_2S$	solfuro di sodio	solfuro di disodio
$CaI_2$	ioduro di calcio	dioduro di calcio
$AlF_3$	fluoruro di alluminio	trifluoruro di alluminio
$FeCl_2$	cloruro ferroso	dchloruro di ferro
$FeCl_3$	cloruro ferrico	trichloruro di ferro
$CsBr$	bromuro di cesio	bromuro di cesio

Principalmente i sali si dividono in tre macro categorie che identificano le loro proprietà chimiche e il loro comportamento in soluzione. Prima però è opportuno definire cosa si intenda per **solubilità**.

In generale la **solubilità** è definita come *la massima concentrazione che si può ottenere quando un soluto viene sciolto in un dato solvente ad una certa temperatura*. Esiste un'altra definizione che afferma che la solubilità è *la*

*concentrazione della soluzione in presenza di un corpo di fondo.* Per **corpo di fondo** si intende quando si ha la precipitazione del sale sul fondo del recipiente, poiché ha raggiunto la sua massima concentrazione in soluzione e quindi non è più solubile.

Quando la concentrazione del soluto raggiunge il suo valore massimo la soluzione si dice **satura**, ossia che in caso di ulteriore aggiunta di soluto questo si andrebbe a depositare come corpo di fondo.

Esempio:

Solubilità massima NaCl (in acqua): 300g/L

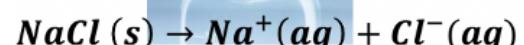
Solubilità massima di AgCl in acqua è di circa 1,5mg/L

Per questo i sali si dividono in base alla loro capacità di sciogliersi in un solvente ad una temperatura data e in particolare si hanno:

#### - Sali solubili (Solubilità in acqua > 10g/L)

Ossia sali che si dissociano completamente negli ioni costituenti e vanno completamente in soluzione; la reazione è a completamento perciò non si ha un equilibrio:

Sale	Solubilità (g·L <sup>-1</sup> a 20 °C)
KCl	330
MgSO <sub>4</sub>	710
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1220

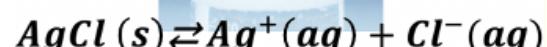


#### - Sali insolubili (Solubilità in acqua < 0,1 g/L)

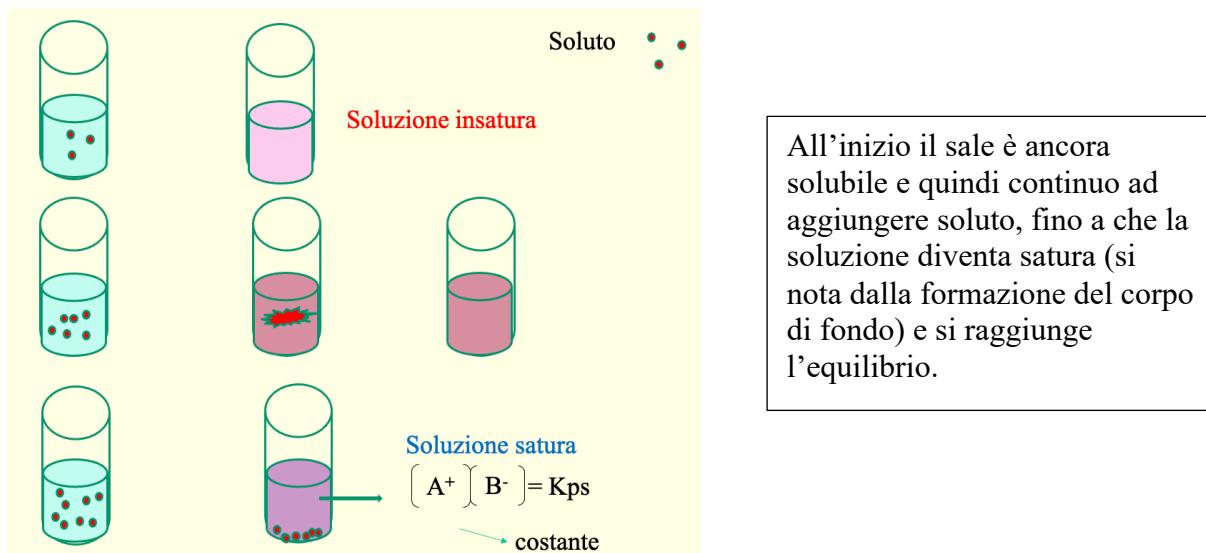
Solo una piccolissima parte del sale si dissocia e rimane in soluzione, mentre l'altra rimane come corpo di fondo allo stato solido; la reazione è all'equilibrio ma è praticamente spostata tutta verso il sale.

Ad esempio:

Sale	Solubilità (g·L <sup>-1</sup> a 20 °C)
BaSO <sub>4</sub>	0.0024
AgCl	0.0019
CaCO <sub>3</sub>	0.014



Analizziamo adesso come funziona la dissociazione di un sale in un solvente:



La costante di equilibrio (che si ha quando la soluzione è satura) è chiamata nel caso di una solubilizzazione **“prodotto di solubilità”** ed è una vera e propria costante di equilibrio.

### ○ PRODOTTO DI SOLUBILITÀ (Kps)

Osserviamo più approfonditamente gli equilibri che riguardano questa costante.

#### **Equilibrio dinamico di una soluzione satura**

Una soluzione satura si ha quando la velocità delle particelle di soluto che si dissociano dal reticolo è la stessa a quella delle particelle che tornano a far parte del solido, ossia quando la velocità della reazione di dissociazione del sale è la stessa sia per il processo diretto che per quello inverso.

A questo punto il solido non si scioglie più e si forma il corpo di fondo; si è raggiunto lo stato di **equilibrio dinamico** per cui continuano ad avvenire trasformazioni, ma nei fatti non si ha alcun cambiamento.

#### **1) Equilibri si composti ionici poco solubili**

In una soluzione satura di un composto ionico poco solubile, si stabilisce un equilibrio tra il solido ionico e gli ioni in soluzione, perciò preso un caso generico:



La costante di equilibrio relativa all'equilibrio eterogeneo è detta **prodotto di solubilità** e si indica con il simbolo **K<sub>ps</sub>**.

$$K_{ps} = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Dove le concentrazioni sono indicate come molari all'equilibrio.

Conoscendo il prodotto di solubilità è possibile calcolare la solubilità e viceversa

### Relazione tra K<sub>ps</sub> e solubilità

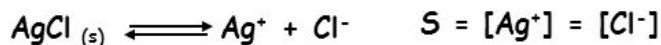
La costante del prodotto di solubilità è una misura della solubilità di un composto poco solubile in acqua, purchè gli ioni formatisi non reagiscano con l'acqua.

La solubilità di un composto ( $S$ ) si esprime in moli/litro.



$$K_{ps} = [M^+][A^-] = S \cdot S = S^2 \quad \longrightarrow \quad S = \sqrt{K_{ps}}$$

Esempio



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = S^2 \quad \longrightarrow \quad S = \sqrt{K_{ps}} \quad S = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}}$$

\* Solubilità di un composto ( $S$ ): quantità massima di sostanza che si può sciogliere in una quantità di solvente ad una certa temperatura.

$K_{ps}$  piccola  $\longrightarrow$  Composto poco solubile

### ○ REAZIONI DI PRECIPITAZIONE

Consideriamo due soluzioni di sali solubili contenenti ciascuna uno dei due ioni che partecipano ad un equilibrio di solubilità di una sale poco solubile. Per determinare se si ha o no precipitazione del sale in seguito al mescolamento delle due soluzioni, si confronta il valore del quoziente di reazione ( $Q_{ps}$ ) dopo il mescolamento con il valore della costante  $K_{ps}$ :

-  $Q_{ps} < K_{ps}$  non si ha precipitazione

-  $Q_{ps} > K_{ps}$  si ha precipitazione (il sistema raggiunge l'equilibrio con la formazione di precipitato fino a che il quoziente non egualia il prodotto di solubilità).

In altre parole:

**SE**

**Il prodotto ionico  $[A^+][B^-]$  è inferiore alla  $K_{ps}$ , non si depositerà corpo di fondo.**

**Il prodotto ionico  $[A^+][B^-]$  è superiore alla  $K_{ps}$ , si depositerà corpo di fondo.**

**Il prodotto ionico  $[A^+][B^-]$  è uguale alla  $K_{ps}$ , la soluzione è all'equilibrio (soluzione satura)**

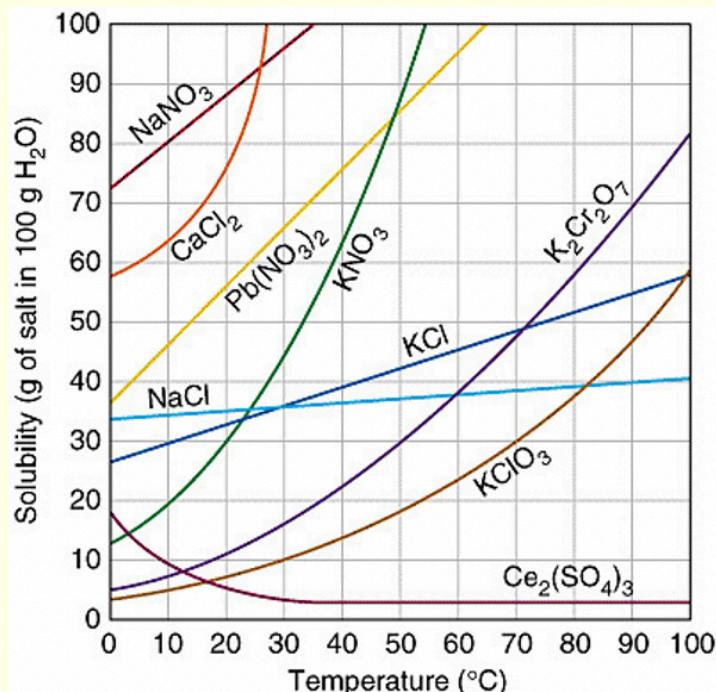
○ **FATTORI CHE INFLUENZANO LA SOLUBILITÀ**

1) Natura del soluto

2) Solvente

3) Temperatura

## Solubilità dei SALI e temperatura



$$\Delta H_{\text{solubilizzazione}} < 0$$

esotermico

- diminuiscono la loro solubilità all'aumentare della temperatura.

$$\Delta H_{\text{solubilizzazione}} > 0$$

endotermico

aumentano la loro solubilità all'aumentare della temperatura

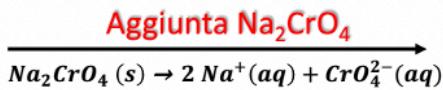
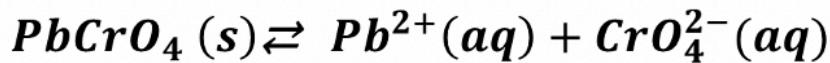
## 4) Effetto Sale

Si ha con sale poco solubile; se aggiungo una grande quantità di elettrolita, ovviamente l'equilibrio andrà a spostarsi verso la formazione di ioni.

## 5) Ione a comune

### Effetto dello ione comune

**La solubilità di un solido ionico scarsamente solubile diminuisce in una soluzione contenente uno degli ioni che partecipano all'equilibrio di solubilità**

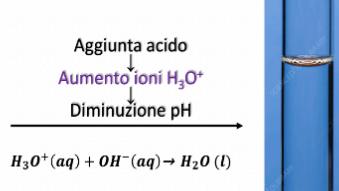
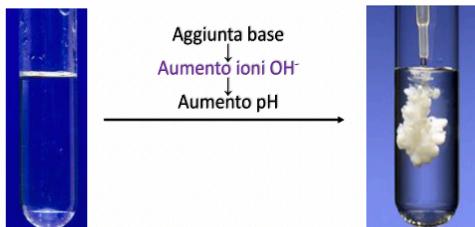
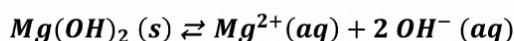


**L'aumento della concentrazione di uno dei prodotti fa spostare l'equilibrio verso sinistra: il sale precipita**

## 6) Effetto del pH sulla solubilità

Si osserva in soluti cui reazione di dissoluzione presenta ioni  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$ . In generale ioni in cui la concentrazione dipende dal pH (ad esempio basi coniugate di acidi deboli) oppure idrossidi. Esempio: solubilità degli idrossidi:

#### Solubilità di idrossidi



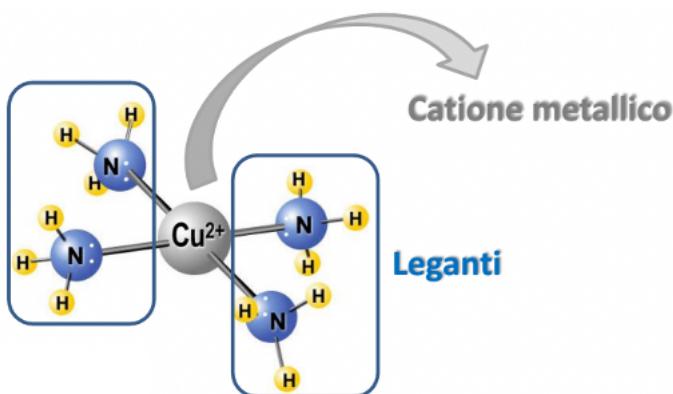
**L'aumento della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  fa spostare l'equilibrio verso sinistra: il solido precipita**

**La diminuzione della concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  fa spostare l'equilibrio verso destra: il solido va in soluzione**

## 7) Formazione di ioni complessi

Uno ione complesso è una specie **non neutra** in cui un catione metallico si lega a molecole neutre o anioni dette **leganti**.

Esempio: Ione tetraamminorame (2)

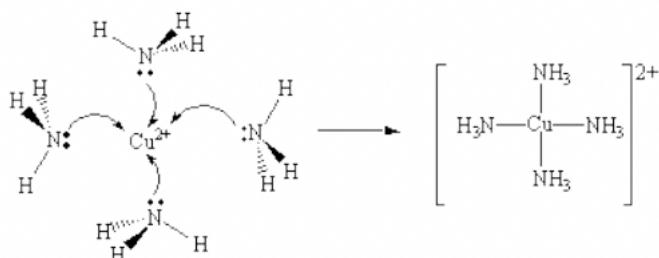


La formazione di uno ione complesso è una reazione acido-base di Lewis; prendiamo l'esempio precedente.

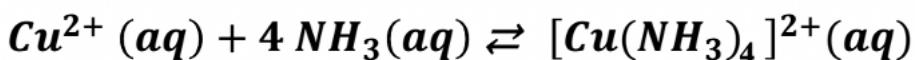
**Catione metallico: Acido di Lewis**

**Leganti: basi di Lewis**

La reazione che produce uno ione complesso si chiama reazione di **complessazione**.



**Reazione di complessazione**



$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 2 \cdot 10^{13}$$

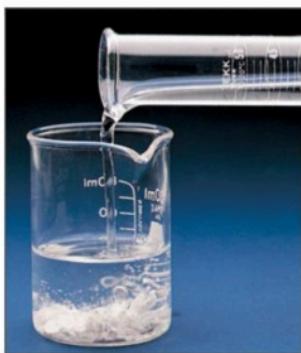
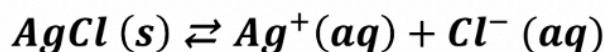
Costante di formazione o di stabilità



$$K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \quad K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{2.1 \cdot 10^{13}} = 4.8 \cdot 10^{-14}$$

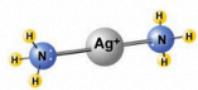
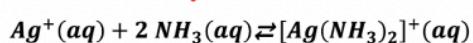
Costante di dissociazione o di instabilità

**La formazione di complessi con uno degli ioni che figurano nell'espressione della  $K_{ps}$  aumenta la solubilità del sale**



Aggiunta ammoniaca

### Complessazione



Ione diamminoargento I

**La diminuzione della concentrazione degli ioni  $Ag^+$  fa spostare l'equilibrio verso destra: il sale va in soluzione**

# ELETROCHIMICA

L'elettrochimica è la branca della chimica che studia i processi di conversione di energia da energia chimica a energia elettrica.

In generale questa conversione avviene tramite reazioni di **ossidoriduzione** le quali coinvolgono lo scambio di elettroni da una specie chimica all'altra.

In generale una redox è **spontanea** quando gli elettroni passano da una sostanza a livello energetico più elevato (instabile) ad una con un livello minore per stabilizzarsi.

Ovviamente non esistono solo redox spontanee, infatti un'ossidoriduzione può avvenire in senso inverso a quello spontaneo se forniamo una certa quantità di energia, necessaria agli elettroni per spostarsi in senso opposto a quello del gradiente elettrochimico; questo processo è chiamato **elettrolisi**. A questo proposito si distinguono due principali tipi di dispositivi, chiamate **celle**, tramite cui questo processo di intra-conversione è realizzabile:

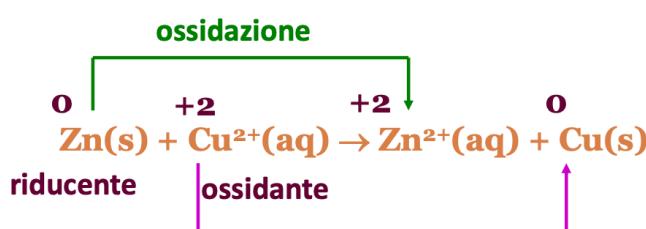
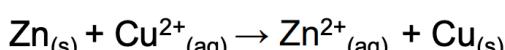
- 1) **Cella galvanica o pila** (redox spontanee)
- 2) **Cella elettrolitica** (redox non spontanee)

## ○ CELLE GALVANICHE O PILE

Le pile sono dei dispositivi in grado di sfruttare reazioni redox spontanee in modo da trasformare l'energia chimica in energia elettrica.

Una pila è costituita da **due semicelle** in cui vengono fatte avvenire separatamente le reazioni di ossidazione e riduzione.

Ad esempio prendiamo la seguente reazione redox:



La specie chimica che si ossida è detta **riducente**.

La specie chimica che si riduce è detta **ossidante**.

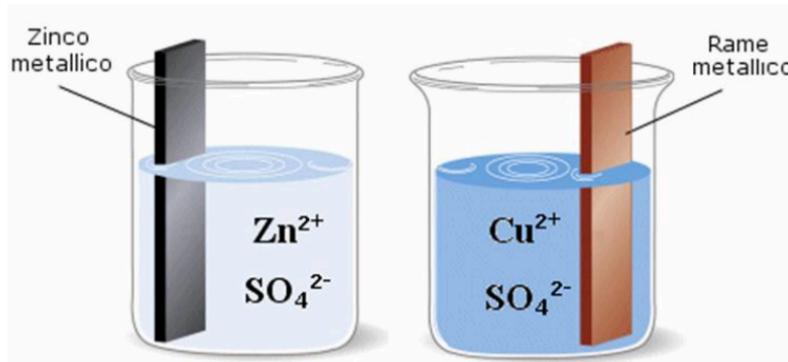
Analizzando le due semireazioni avremo che:

- Lo Zn si ossida a Zn<sup>2+</sup> e quindi perde due elettroni
- Il Cu invece si riduce a Cu<sub>(s)</sub> ossia guadagna due elettroni

Per costruire la pila è necessario perciò dividere le due semireazioni in modo che possano avvenire **fisicamente in luoghi separati**.

## ○ PILA DANIELL

La prima pila che sfruttava questa precisa reazione redox è denominata pila Daniell ed è costituita da due becher contenenti rispettivamente la coppia di metallo solido e ione metallico:

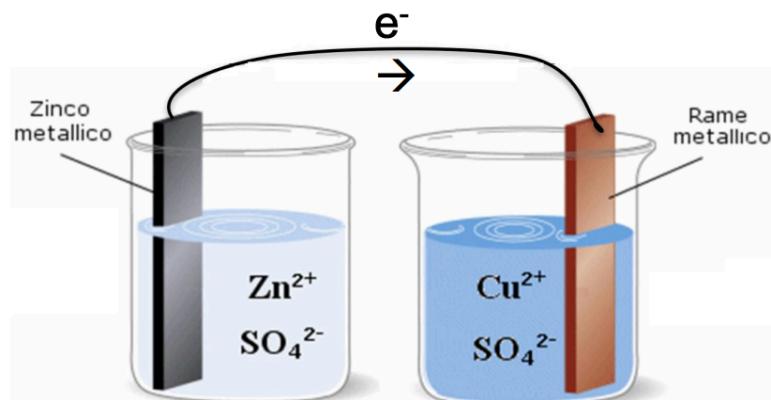


Le due barre metalliche sono denominate **elettrodi**, ossia dei conduttori metallici che hanno il ruolo di **collettori di elettricità**, ossia riescono a condurre il passaggio di elettroni da una semicella all'altra.

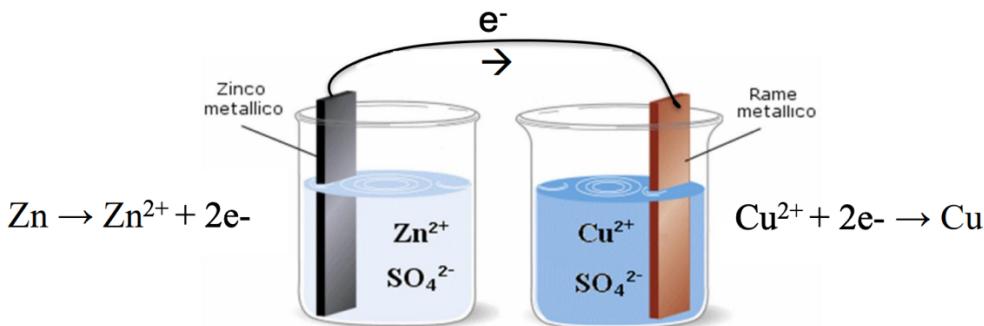
Le soluzioni invece sono denominate **elettroliti**, che contengono ioni metallici (ad esempio qua è usato Solfato di Zinco e Solfato di Rame).

Elettrolito e elettrodo insieme costituiscono il **compartimento elettrodico**. In altri tipi di pile, dove le specie che reagiscono non sono conduttori è opportuno usare conduttori che non partecipano alla reazione, chiamati **elettrodi inerti** (hanno la sola funzione di consentire agli elettroni di muoversi).

Si osserva che finché le semicelle restano separate, non avviene alcuna reazione, perciò si collega con un filo conduttore i due elettrodi:



Si ottiene così la reazione redox (nel verso spontaneo), quindi lo zinco si ossida e perde elettroni che, passando attraverso il conduttore metallico (elettrodo di zinco) e dal filo, raggiungono la semicella del rame, che al contrario dello zinco si riduce; si ottengono così le due semireazioni:



Per convenzione l'elettrodo sul quale avviene la reazione di ossidazione è detto **Anodo**, mentre quello sul quale avviene la riduzione è detto **Catodo**, quindi gli elettroni, dato che in un dipolo elettrico seguono il verso dal polo positivo a quello negativo, si ottiene che:

- **Anodo = Elettrodo negativo**
- **Catodo = Elettrodo positivo**

Sorge adesso un problema di efficienza energetica. Infatti dato che si ha un passaggio di elettroni, si avrà che mentre la reazione procede la soluzione di solfato di zinco si arricchisce di ioni di Zinco, mentre l'elettrodo metallico si assottiglia. Al contrario nell'altro compartimento elettrodico la soluzione si impoverisce di ioni rameosi, mentre la barra di rame metallico tende ad accrescere il suo volume. Quindi mentre la reazione procede, le due celle ben presto perderanno la loro elettroneutralità, poiché:

- La **semicella anodica** tende a caricarsi positivamente  $[Zn^{2+}] > [SO_4^{2-}]$
  - La **semicella catodica** tende a caricarsi negativamente  $[Cu^{2+}] < [SO_4^{2-}]$
- In questa condizione gli elettroni dovrebbero a mano a mano allontanarsi da una soluzione carica positivamente per andare verso una carica negativamente e ciò richiede che gli elettroni vadano contro il gradiente (perciò il passaggio di corrente elettrica si andrebbe ad esaurire quasi subito).

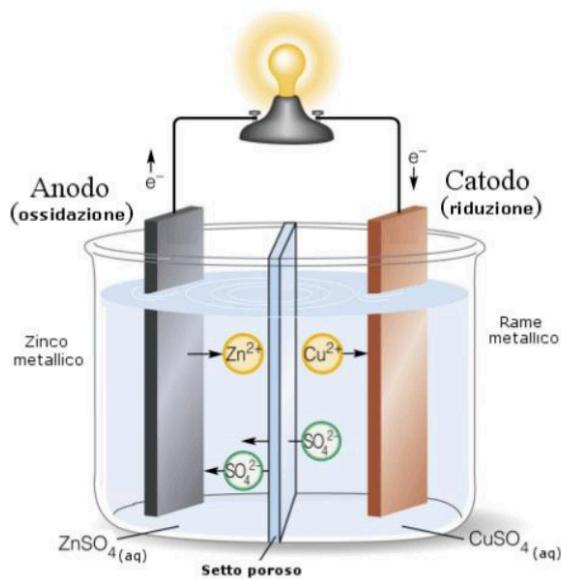
La perdita dell'elettroneutralità da parte delle due semicelle perciò va a costituire un potenziale elettrico che agisce in senso contrario al moto degli elettroni iniziale (Da Zn a Cu); inoltre quando il valore di questo potenziale e di quello originario assume lo stesso valore si avrà che quello totale sarà nullo e quindi la **corrente cessa**.

Per evitare ciò è necessario garantire che questa variazione di carica venga equilibrata da un agente esterno. Esistono principalmente due modi:

### 1) Setto Poroso

Tramite questa superficie contenente dei pori abbastanza grandi da far passare gli ioni (ad esempio porcellana), si ha che per il gradiente generato

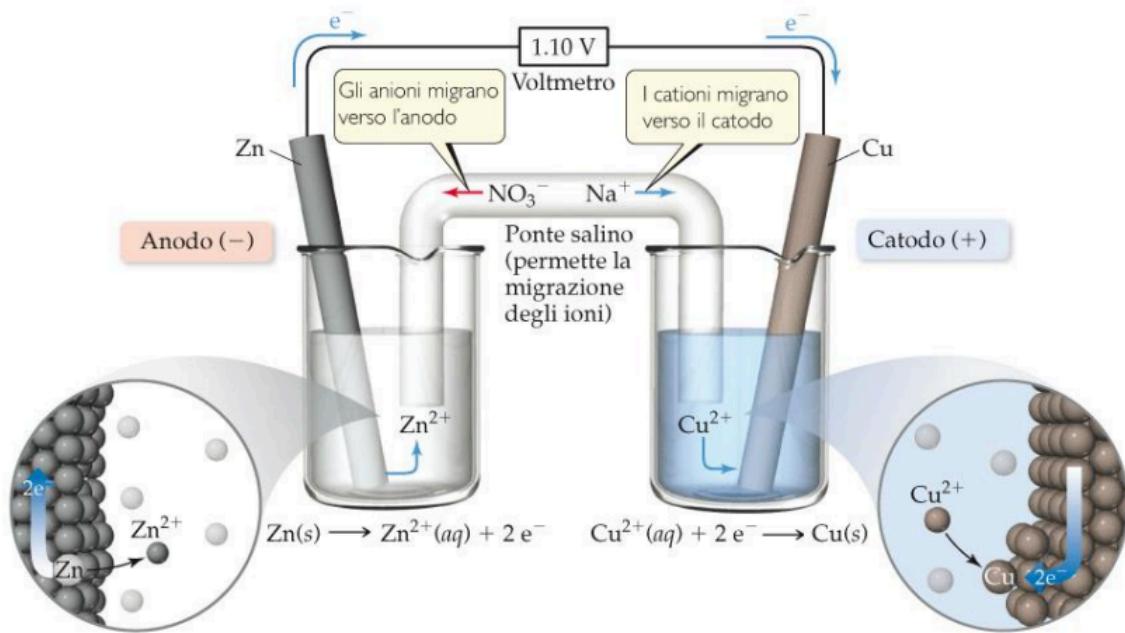
le cariche si andranno a riequilibrare tramite un passaggio di ioni da una semicella all'altra.



## 2) Ponte Salino

Il ponte salino è un tubo di forma a U contenente una soluzione molto concentrata di un elettrolita forte (in generale sono nitrati, dato che si dissociano facilmente), i cui ioni non interferiscono con le reazioni in corso; le estremità del tubo vengono immerse nelle semicelle e occluse con un materiale filtrante in modo che gli ioni si diffondano lentamente.

In questo modo il ponte salino va a riequilibrare sempre la carica di anodo e catodo tramite un'aggiunta di ioni negativi nel catodo e positivi nell'anodo. (Esempi:  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , ...)



Ovviamente se inseriamo nel circuito esterno (ossia se collegiamo al filo conduttore) un motore, una lampadina o qualunque cosa che richieda energia elettrica, la pila andrà a compiere lavoro. Quando la redox raggiunge l'**equilibrio** allora non è più possibile svolgere lavoro (ossia la pila si è scaricata).

Al circuito può essere collegato un indicatore di corrente o di potenziale come il **voltmetro** che da il valore di potenziale generato dalla pila.

### ○ SCHEMATIZZAZIONE DELLA PILA

La pila generalmente è schematizzata in questa maniera:



#### ANODO PONTE CATODO

Si scrive per prima (a sinistra) la reazione anodica mentre le due semireazioni sono divise da una doppia sbarra che rappresenta il ponte salino. Talvolta possono essere indicate anche in modi più precisi, seguono alcuni esempi:



### ○ POTENZIALE DELLA PILA

Se come detto in precedenza andiamo a inserire nel circuito esterno un voltmetro è possibile misurare la **differenza di potenziale** o **d.d.p.** (misurata in Volt) che permette agli elettroni di passare da una semicella all'altra.

1 Volt (J/C) è la d.d.p.  $\Delta E$  esistente tra due punti quando è necessario compiere un lavoro positivo pari a 1 Joule per spostare una carica positiva di 1 Coulomb per effetto di tale ddp:

$$w_{\text{elettrico}} = \Delta E_{\text{potenziale}} = Q\Delta E = 1C * 1V = 1 \text{ Joule}$$

La differenza di potenziale tra i due elettrodi è una misura della capacità della pila di compiere lavoro elettrico ed è anche la misura della forza con cui gli elettroni vengono spinti dall'anodo al catodo

Sperimentalmente si osserva che tale differenza di potenziale, detta anche **forza elettromotrice (f.e.m.)** o **tensione** o **voltaggio della cella ( $E_{\text{cella}}$ )** dipende da:

- **Tipo di reazione redox** (spontanea o non spontanea)
- **Natura chimica dei reagenti** (ossia dall'energia di ionizzazione e dall'elettronegatività)
- **Concentrazione delle specie chimiche** (direttamente proporzionale con d.d.p.)
- **Temperatura** (poiché all'aumentare della temperatura aumenta la differenza di potenziale)

Il potenziale elettrico è dato dalla formula:

$$w_{elettrico\ max} = \Delta E_p - Q E_{cella}$$

**Nelle celle galvaniche l' $E_{cella}$  è positivo**

Osserviamo però che la differenza di potenziale è la grandezza soggetta alla misura e non il potenziale assoluto della semicella, questo perché:

- In una semicella isolata non si osserva nessuna reazione
- Una semicella teoricamente è in grado di fornire e acquistare elettroni, ma lo fa solo se collegata a un'altra semicella
- Solo collegandola ad un'altra semicella noi possiamo verificare se cederà o accetterà elettroni

A questo punto, per non valutare tutti i possibili accoppiamenti tra varie semicelle, è stata scelta una **semicella convenzionale** alla quale è stato assegnato il **potenziale nullo**.

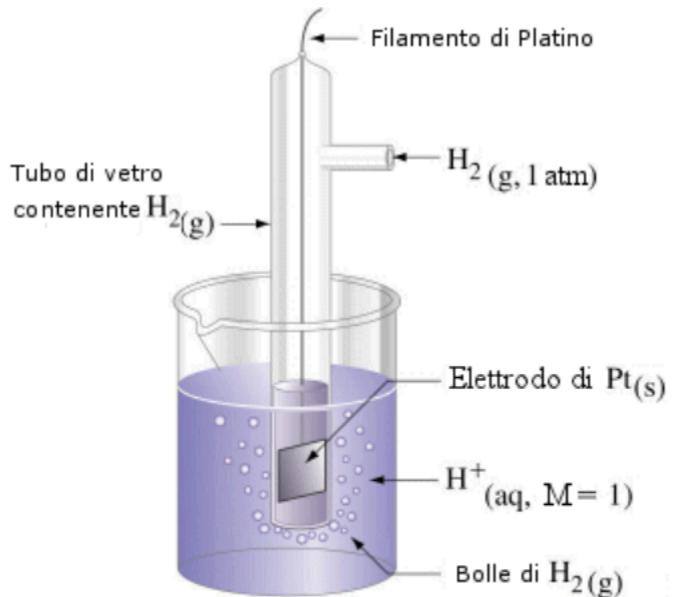
Inoltre, dato che la d.d.p. varia a seconda di temperatura e concentrazioni, si sono scelte le condizioni standard di 25°C e 1M (1atm per pressioni parziali di gas).

### ○ ELETTRODO STANDARD AD IDROGENO

La semicella presa di riferimento per calcolare il potenziale standard delle altre semicelle è la coppia redox  $H^+/H_2$  ed è nota come **elettrodo standard (o normale) a idrogeno** (SHE o NHE).

La semicella viene realizzata immergendo un conduttore inerte (in genere il **platino**) in una soluzione 1M di ioni H+ (ad esempio si utilizza una soluzione 1N di un acido forte).

All'interno della soluzione viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso alla pressione di 1atm, in modo che vada a raccogliersi all'interno di una campana di vetro rovesciata in cui è contenuto l'elettrodo.

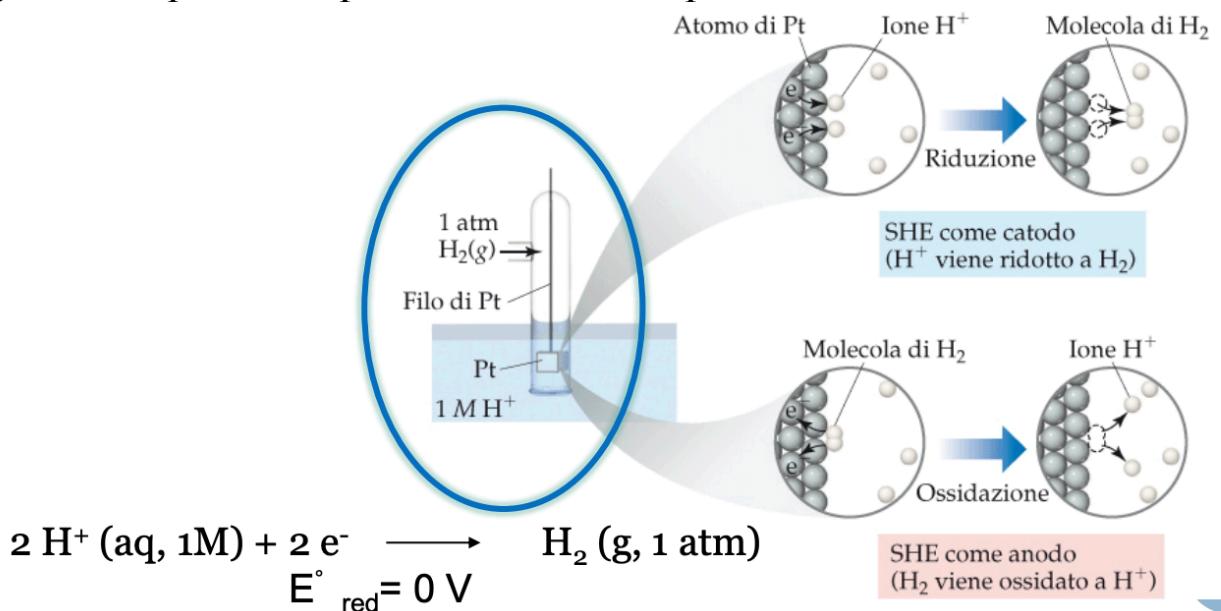


La reazione redox è la seguente:  
 $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{(g)}$

### Elettrodo Standard ad Idrogeno

Alla semicella standard ad idrogeno è associata una d.d.p. di 0 Joule.

**Il potenziale standard di riduzione ( $E^\circ$ )** è il voltaggio associato ad una **reazione di riduzione** a un elettrodo quando tutti i soluti sono 1M e tutti i gas hanno pressione parziale 1atm, a temperatura 25°C.



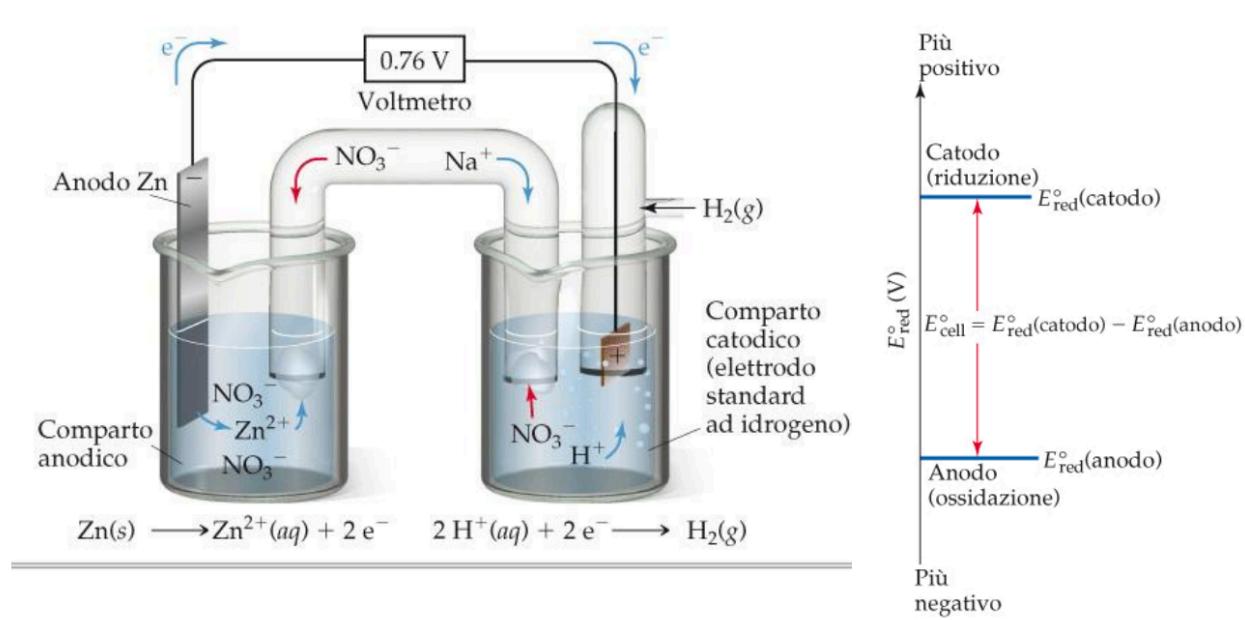
### Convenzioni per il d.d.p. standard di riduzione:

- Si attribuisce un potenziale di riduzione positivo a tutte le coppie redox che si riducono rispetto all'elettrodo a idrogeno e uno negativo a tutte quelle che si ossidano.
- Il catodo assume sempre un potenziale maggiore dell'anodo (nella cella galvanica, questo perché è spontaneo il processo redox)

- L'elettrodo a idrogeno può funzionare a seconda della coppia redox con cui viene utilizzato, sia come anodo che come catodo (ciò vale per qualsiasi coppia redox).
- Sono stati ricavati tramite tale elettrodo i potenziali di cella per molte semireazioni indicate per convenzione come potenziali standard di riduzione  $E^\circ$

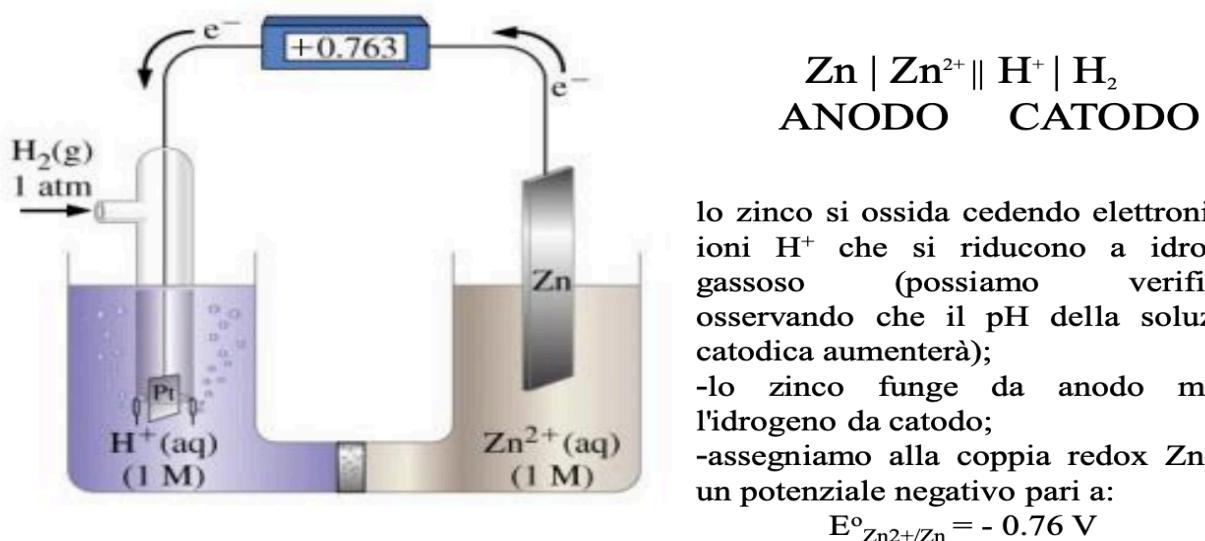
### ○ POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

In una cella galvanica, la reazione catodica è **sempre** quella che ha il valore del potenziale di riduzione più alto.



Esempio:

Poniamo a contatto la coppia di Zinco in condizioni standard a contatto con l'elettrodo standard a idrogeno, possiamo misurare una differenza di potenziale di  $0,76\text{ V} = E^\circ_{\text{cella}}$



Se poniamo invece la coppia redox del rame nella stessa situazione, il valore misurato sarà di  $E^\circ_{cella} = 0,340\text{V}$ , minore di quello di Zn; perciò si ha che in una cella Zn con Cu, Zn sarà catodo (poiché ha potenziale standard di riduzione più alto)

Tabella:

**TABELLA 20.1 • Potenziali di riduzione standard in acqua a 25°C**

$E^\circ_{red}$ (V)	Semireazione di riduzione
+2,87	$\text{F}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(aq)$
+1,51	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8 \text{H}^+(aq) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1,36	$\text{Cl}_2(g) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(aq)$
+1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14 \text{H}^+(aq) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(aq) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1,23	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+1,06	$\text{Br}_2(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(aq)$
+0,96	$\text{NO}_3^-(aq) + 4 \text{H}^+(aq) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
+0,80	$\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$
+0,77	$\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$
+0,68	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$
+0,59	$\text{MnO}_4^-(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4 \text{OH}^-(aq)$
+0,54	$\text{I}_2(s) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(aq)$
+0,40	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$
+0,34	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$
0 [definito]	$2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$
-0,28	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$
-0,44	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$
-0,76	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$
-0,83	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$
-1,66	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(s)$
-2,71	$\text{Na}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(s)$
-3,05	$\text{Li}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(s)$

I potenziali standard di riduzione sono legati alla capacità delle sostanze di svolgere il ruolo di agente ossidante o riducente. Le specie sulla sinistra delle semi-reazioni agiscono da agenti ossidanti, e quelle sulla destra agiscono da agenti riducenti.

Il **potenziale standard di cella** per una generica cella elettrochimica può essere calcolato a partire dai potenziali standard di riduzione come:

$$E^\circ_{cella} = E^\circ_{catodo} - E^\circ_{anodo}$$

Si ha perciò che:

- Le reazioni per cui  $E^\circ_{cella} > 0$  sono **spontanee (cella galvanica)**
- Le reazioni per cui  $E^\circ_{cella} < 0$  sono **non spontanee (cella elettrolitica)**
- i potenziali di riduzione riportati nella serie elettrochimica ci permettono di fare delle previsioni sulla spontaneità delle reazioni redox (vedi Tabella dei potenziali su e-learning);
- il potenziale di cella varia con le concentrazioni;
- ciascuna coppia redox tende a ossidare le coppie redox a potenziale inferiore, mentre viene ossidata dalle coppie redox a potenziale maggiore;
- i metalli che presentano un potenziale di riduzione inferiore a quello dell'idrogeno (e quindi negativo) vengono ossidati (**corrosi**) da soluzioni 1N di acidi forti:
  - ✓ ferro ( $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44$  V) cromo ( $E^\circ_{Cr^{2+}/Cr} = -0.91$  V) vengono attaccati dagli acidi;
  - mentre ...
  - ✓ oro ( $E^\circ_{Au^{+}/Au} = 1.69$  V), argento ( $E^\circ_{Ag^{+}/Ag} = 0.80$  V) ... 
  - rimangono inalterati**

### ○ F.E.M. ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS

La forza elettromotrice è una quantità equivalente al potenziale di cella e ovviamente si misura in Volt.

Nelle **celle galvaniche** la forza elettromotrice è sempre positiva e si esprime con:

$$f.e.m. = E_{cella} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Per processi che avvengono a **pressione e temperatura costante** l'espressione dell'energia libera è:

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

Ma dato che l'entalpia è il calore a pressione costante, per il primo principio della termodinamica abbiamo che:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Dove  $P\Delta V$  rappresenta il lavoro a pressione costante. A questo punto applico nuovamente il primo principio:  $\Delta U = q - w$ , dove il lavoro è quello svolto dalla cella quindi è il **lavoro elettrico** (negativo poiché svolto dal sistema sull'ambiente) e quello **pressione per volume** (svolto dall'ambiente)

$$\Delta G = q - (-w_{elettrico} + P\Delta V) + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta G = q + w_{elettrico} - T\Delta S$$

Ora, dato che il calore è di una trasformazione reversibile, posso indicarlo come  $q_{rev} = T\Delta S$

$$\Delta G = T\Delta S - T\Delta S + w_{elettrico}$$

Si ottiene infine la relazione:

$$\boxed{\Delta G = w_{elettrico}}$$

Avremo quindi che il  $\Delta G$  consente di ricavare il **valore massimo del lavoro elettrico** ottenibile da un sistema redox.

$$w_{elettrico,rev} = \Delta G$$

$\Delta G < 0$     **celle galvaniche**     $w_{elettrico,rev} < 0$     lavoro fatto **dal** sistema

$\Delta G > 0$     **celle elettrolitiche**     $w_{elettrico,rev} > 0$     lavoro fatto **sul** sistema

Introduciamo adesso un'espressione del lavoro elettrico reversibile:

$$w_{elettrico,rev} = \Delta G = -nFE_{cella}$$

- **n**, numero moli di elettroni trasferiti sotto una differenza di potenziale  $E_{cella}$
- **F**, costante di Faraday (quantità di carica elettrica trasportata da 1 mole di elettroni) ( $1F = 96485 \text{ C/mol}$ )

Esercizio: una batteria da 6.00 V eroga una corrente di 1.25 A per 1.5 ora. Calcolare la carica Q totale, in C, che passa attraverso il circuito e il lavoro elettrico compiuto dalla batteria.

$$i = 1.25 \text{ A}$$

$$1C = 1A \cdot 1s$$

$$t = 1.5 \text{ ore}$$

$$Q = i \cdot t$$

$$Q = 1.25 \cdot 1.5 \cdot 3600 = 6750 \text{ C}$$

$$W_e = -6750 \cdot 6 = -4.05 \cdot 10^4 \text{ J}$$

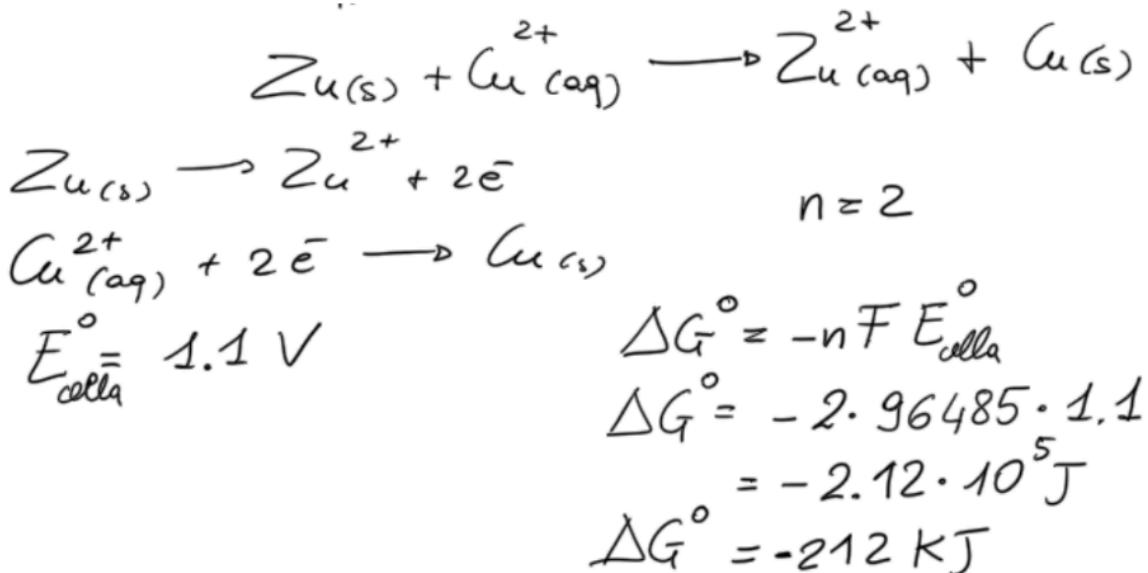
$$V = \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Se poniamo l'equazione precedente in condizioni standard, si ottiene che:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cella}$$

Questa espressione è molto importante perché consente di calcolare la forza elettromotrice di cella alla costante di equilibrio della reazione.

Esempio: calcolo  $\Delta G^\circ$  per la reazione A 25°C e  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1 \text{ M}$



### ○ EQUAZIONE DI NERNST

Consideriamo adesso la variazione di energia  $\Delta G$  in condizioni **non standard**, si ottiene l'espressione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Dove Q è il quoziente di reazione. Adesso sostituiamo alcune espressioni trovate prima nella formula:

$$nFE = nFE^\circ - RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si giunge all'equazione di Nest:

$R = 8,32 \text{ J / (moli K)}$
$E = \text{potenziale di cella non standard}$

$$E = E^\circ - 2,303 (RT/nF) \log Q$$

2,303 è un fattore di conversione per passare da un logaritmo in base e a uno in base 10.

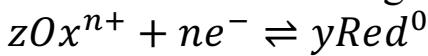
Si ha inoltre che a temperatura ambiente  $T = 298\text{K}$  l'espressione diventa:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Osserviamo adesso cosa accade all'equilibrio, ossia quando  $\Delta G = 0$

$$0 = E^\circ - (0,0592/n) \log K \quad \text{quindi } E^\circ = (0,0592/n) \log K$$

Per una semireazione generica:



$$E = E^\circ - \frac{2,303RT}{nF} \log \left( \frac{[Red]^y}{[Ox]^z} \right)$$

N.B.

Le reazioni quando si vuole calcolare il potenziale di cella vanno sempre scritte in forma di **riduzione** e poi quando ho i potenziali di cella di entrambe le semireazioni, valutare chi effettivamente si riduce (Catodo) e chi si ossida (Anodo).

## ESERCIZI SU PILE:

### Esercizio 1

Calcolare il potenziale dei seguenti semielementi:

a) Pt |  $\text{SnCl}_2$  0,10 M,  $\text{SnCl}_4$  0,010 M  $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,13 \text{ V}$

b) Ni |  $\text{NiCl}_2$  0,010 M  $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V}$

a) Pt |  $\text{SnCl}_2$  0,10 M,  $\text{SnCl}_4$  0,010 M  $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,13 \text{ V}$

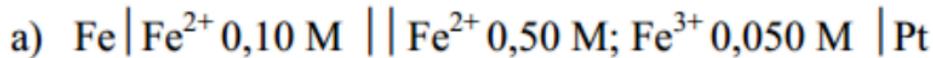
$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,13 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,01}{0,1} = 0,10 \text{ V}$$

b) Ni |  $\text{NiCl}_2$  0,010 M  $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V}$

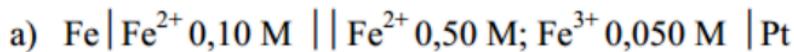
$$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} \quad E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + \frac{0,059}{2} \log 0,01 = -0,31 \text{ V}$$

## Esercizio 2

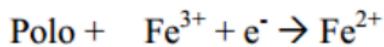
Calcolare la fem della seguente pila:



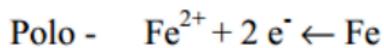
$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$$



$$E_+ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,80 + 0,059 \log \frac{0,05}{0,5} = 0,74 \text{ V}$$



$$E_- = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = -0,47 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}} = E_+ - E_- = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ V}$$

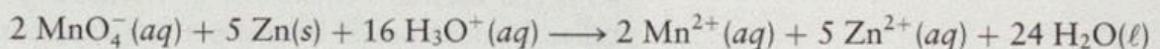
## Esercizio 3

Una soluzione acquosa di permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) presenta una forte colorazione violetta. In soluzione acida, lo ione permanganato può essere ridotto a ione manganese(II) ( $\text{Mn}^{2+}$ ), che presenta una colorazione rosa pallido. In condizioni standard il potenziale di riduzione della semicella  $\text{MnO}_4^- \mid \text{Mn}^{2+}$  è  $E^\circ_{\text{cella}} = 1,49 \text{ V}$ . Si supponga che questa semicella sia accoppiata con una semicella  $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$  in una cella galvanica con  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$ .

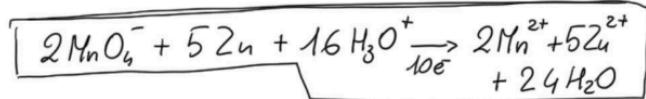
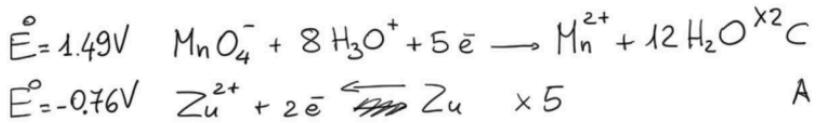
- Scrivere le equazioni per le semireazioni all'anodo e al catodo.
- Scrivere l'equazione bilanciata per la reazione globale della cella.
- Calcolare la differenza di potenziale standard di cella,  $E^\circ_{\text{cella}}$ .

Si supponga di far funzionare la cella  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{MnO}_4^- \mid \text{Mn}^{2+}$  dell'Esempio con  $\text{pH} = 2,00$ ,  $[\text{MnO}_4^-] = 0,12 \text{ M}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,0010 \text{ M}$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$ . Calcolare il potenziale di cella  $E_{\text{cella}}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Calcolare la costante d'equilibrio della reazione redox



a  $25^\circ\text{C}$  usando il potenziale di cella calcolato nell'Esempio



$$E_{cella}^\circ = 1.49 - (-0.76) = 2.25 V$$

$$pH = 2.00 \quad [\text{MnO}_4^-] = 0.12 M \quad [\text{Mn}^{2+}] = 0.001 M$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 0.015 M \quad E_{cella}(25^\circ C) = ?$$

$$c \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \frac{E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 0.0592}{5} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 = 10^{-2} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.325 V$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \frac{E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - 0.0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$A \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.813 V \quad E_{cella} = 2.14 V$$

$$E_{cella} = \underbrace{E_c^\circ - E_A^\circ}_{2.25} - \frac{0.0592}{10} \cdot \log \frac{\frac{0.001}{0.12} \cdot \frac{0.015}{10^{-2}}^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}}$$

$$= 2.14 V$$

$$\Delta G^\circ = -n F E_{cella}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$RT \ln K = n F E_{cella}^\circ$$

$$\ln K = \frac{n F}{R T} E_{cella}^\circ$$

$$25^\circ C \quad \log K = \frac{n}{0.0592} \cdot E_{cella}^\circ$$

$$E_{cella}^\circ = 2.25 V \quad n = 10$$

$$\log K = \frac{10}{0.0592} \cdot 2.25 = 380$$

$$K = 10^{380}$$

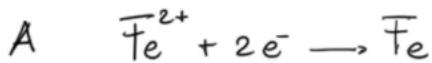
$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{16}} = K$$

## Esercizio 4

Una pila è costituita dal semielemento  $Fe | Fe^{2+}$  (aq,  $4 \times 10^{-2} M$ ) a cui è collegato il semielemento  $Cd | Cd^{2+}$  (aq,  $0.1 M$ ). Sapendo che alla temperatura di  $25^\circ C$  è  $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 V$  e che  $E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403 V$ , calcolare alla stessa temperatura:

- a) il lavoro elettrico compiuto dalla pila in condizioni di reversibilità;
- b) la costante di equilibrio della reazione che ha luogo nella pila.

$$W_{el} = -nFE$$

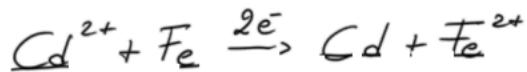
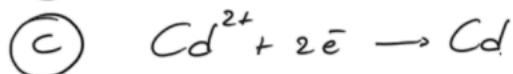
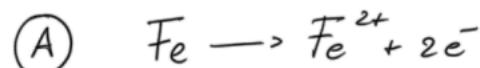


$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{4 \cdot 10^{-2}} = -0.481 V$$



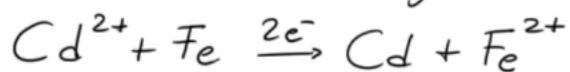
$$E_{Cd^{2+}/Cd} = -0.432 V$$

$$E = 0.049 V$$



$$[Fe^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} M \quad W_{el} = -\frac{nF}{2} \cdot \frac{E_{Cd^{2+}/Cd} - E_{Fe^{2+}/Fe}}{0.0592} V$$

$$[Cd^{2+}] = 0.1 M \quad = -9455 J < 0$$



$$K = ? \quad \log K = \frac{nE^\circ}{0.0592} = \frac{2 \cdot 0.037}{0.0592} = 1.25$$

$$E^\circ = E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0.037 V$$

$$K = 10^{1.25} = 17.79 \quad \frac{[Fe^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 17.79$$

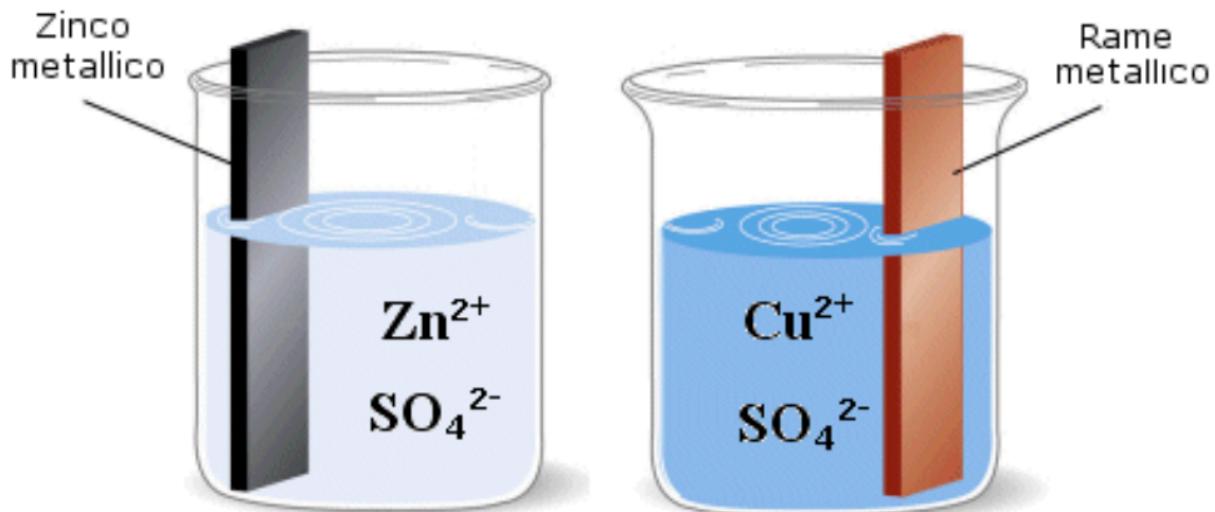
ALTRI ESERCIZI SULLE SLIDE

## ○ LE CELLE GALVANICHE O PILE

Le pile principalmente sono classificate in base all'elettrodo e dal fatto che siano ricaricabili (celle secondarie) oppure usa e getta (celle primarie). Vedremo prima di tutto come classificare gli elettrodi di una pila e successivamente una carrellata sui tipi di pila più comuni e utilizzati.

## ○ CLASSIFICAZIONE DEGLI ELETTRODI

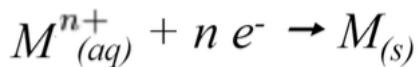
**1) Elettrodo di prima specie:** Sono elettrodi costituiti da un metallo immerso nei propri ioni (es: Cu/Cu<sup>2+</sup>)



L'elettrodo di prima specie è schematizzato nel seguente modo:



Si avrà perciò la seguente semireazione (in forma di riduzione ovviamente)



La formula generica per ricavare il potenziale di riduzione di cella costituita da un elettrodo di prima specie è (a temperatura ambiente)

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log [M^{n+}]$$

**2) Elettrodo di seconda specie:** Sono costituiti da un metallo (es: Ag) a contatto (solitamente rivestito) con un suo composto solubile (AgCl), immerso in una soluzione contenente ioni comuni con questo sale (KCl, poiché è molto solubile quindi si solubilizza completamente)

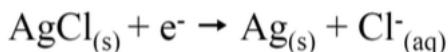
Esempi di questo tipo di elettrodo sono:

- Elettrodo a cloruro d'argento

Composto dalla coppia redox



L'elettrodo darà la semireazione di cella:



$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag} + 0,05916 \log [Cl^{-}]$$

Ma in questo caso la presenza degli ioni  $Ag^{+}$  fa sì che il potenziale possa essere scritto in modo alternativo (ma analogo)

$$E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,05916 \log [Ag^{+}]$$

Poiché la soluzione è **satura** (ossia che ha raggiunto la massima concentrazione per cui se aggiungo altro sale non si scioglie) in  $AgCl$ , vale la reazione:

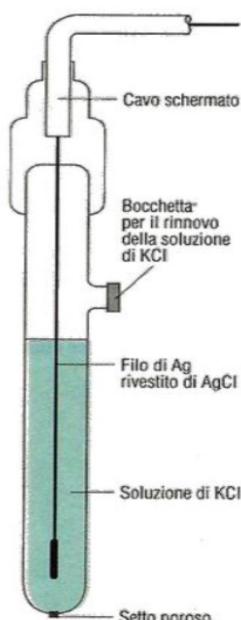
$$[Ag^{+}] = \frac{K_{ps}}{[Cl^{-}]}$$

Che sostituendo nella precedente equazione di Nernst, fa ottenere:

$$E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,05916 \log K_{ps} - 0,05916 \log [Cl^{-}]$$

$$E = 0,223V - 0,05916 \log [Cl^{-}]$$

Dove  $0,223V$  è il valore del potenziale standard di riduzione della coppia redox  $Ag/Ag^{+}$



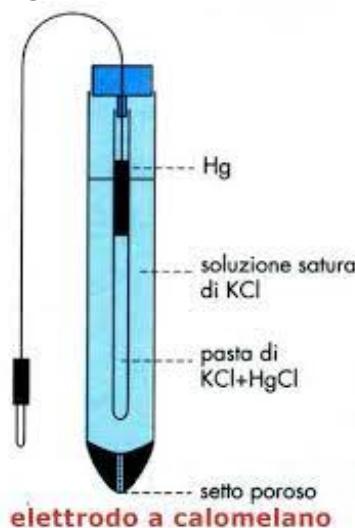
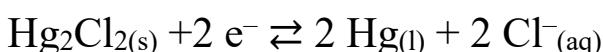
La soluzione di  $KCl$  (a massima concentrazione) fa sì che il cloruro di argento non sia più solubile, dato che in soluzione sono disolti già il massimo numero di moli di ioni cloruro.  
Di fatto quindi  $KCl$  mantiene costante la concentrazione di  $Cl^{-}$  che sarà l'unica da cui dipende il potenziale di cella.  
Il setto poroso invece consente alla soluzione di  $KCl$  di funzionare anche da ponte salino

- Elettrodo a calometano (meno diffuso)

È costituito dalla coppia redox:



Che darà la reazione:



Il potenziale di cella è perciò dato dall'espressione:

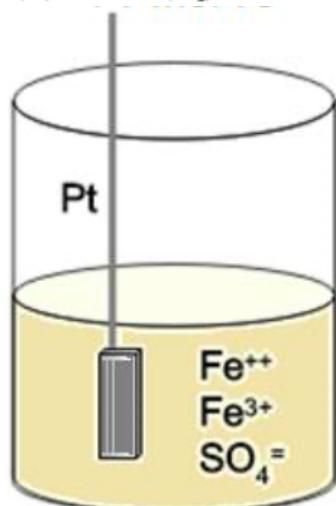
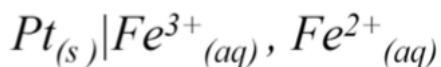
$$E = 0,27 - 0,0592 \log[\text{Cl}^-]^2$$

Analogamente, come in quello a cloruro di argento, si ha una pasta di KCl e HgCl contenuta in un primo tubo di vetro, che ha un foro posto nell'estremità inferiore. Nel secondo tubo di vetro è contenuta una soluzione satura di KCl, in modo che la concentrazione dello ione cloruro rimanga costante

### 3) Elettrodo di terza specie (o a ossido-riduzione)

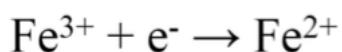
Questo tipo di elettrodo contiene una coppia redox di uno stesso elemento (es:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) entrambi in soluzione acquosa, nella quale è immerso un elettrodo inerte (ossia che non prende parte alla reazione, ma funge solamente da collettore degli elettroni mobilitati dalla reazione), di solito l'elettrodo inerte è costituito da platino (Pt) oppure grafite (C)

Un elettrodo di terza specie è schematizzato nel seguente modo:



L'elettrodo inerte è immerso in una soluzione contenente sia la specie ridotta che quella ossidata e degli ioni spettatori che erano quelli derivati dalla dissociazione, in questo caso di Solfato ferrico  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$  e Solfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )

La reazione che si viene ad avere è data da:

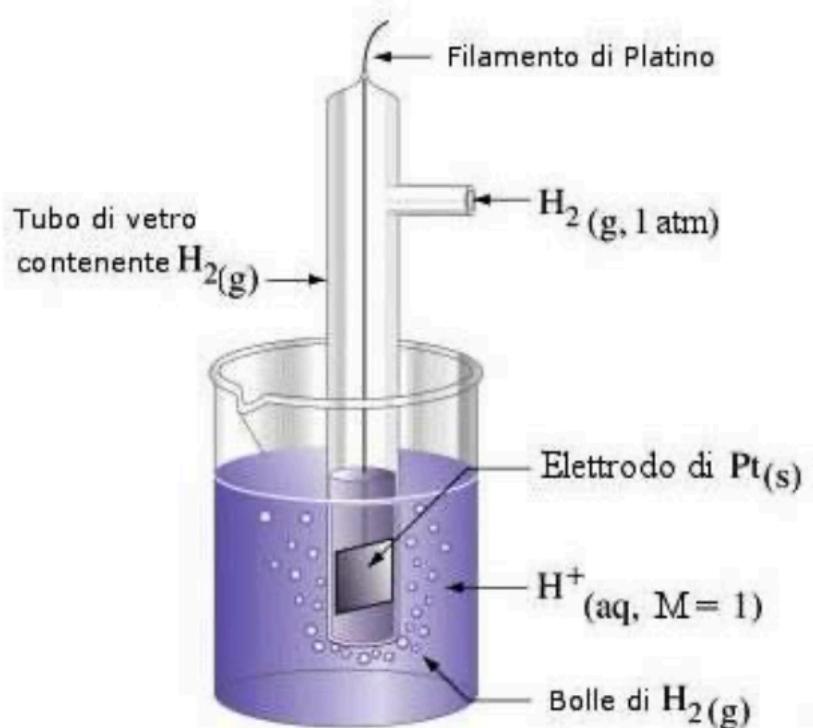


Perciò il potenziale di cella in questo caso dipende da entrambe le concentrazioni:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

#### 4) Elettrodi a gas

Sono costituiti da un elettrodo inerte (Platino o grafite) e poroso (ad esempio Platino platinato), in modo da aumentare la superficie di contatto, su cui viene fatto gorgogliare il gas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ...) immerso in una soluzione contenente i corrispondenti ioni ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ , ...).



Il tubo contiene un elettrodo inerte che è sia a contatto con idrogeno gassoso che con i suoi ioni ossidati/ridotti. Ad esempio nell'elettrodo standard a idrogeno la soluzione è costituita da  $\text{HCl}$  1M.

#### Elettrodo Standard ad Idrogeno

La reazione che si ha ad avere in forma di riduzione è la seguente:



A questo punto applicando l'equazione di Nernst per l'equilibrio si ha che:

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$E = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

## ○ CELLE PRIMARIE

### 1) Pila a concentrazione

Le pile a concentrazione sono pile costituite da elementi della stessa specie presi con concentrazioni diverse, in modo che il potenziale della cella dipenda esclusivamente da esse.

Una pila a concentrazione si schematizza in questo modo:

Esempio: Pila a concentrazione di Zinco



La reazione complessiva è data da:



Oxidation:  $\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(0.10\text{ M}) + 2e^-$

Reduction:  $\text{Zn}^{2+}(1.0\text{ M}) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$

Overall:  $\text{Zn}^{2+}(1.0\text{ M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(0.10\text{ M})$

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{conc}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{dil}}}$$

$$E = 0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0}{0.10} = 0.0296 \text{ V}$$

- Nella pila precedente, man mano che passa corrente, la concentrazione di  $\text{Zn}^{2+}$  al catodo diminuisce, mentre all'anodo la concentrazione dello stesso ione aumenta: dopo un certo tempo si avrà lo stesso valore di concentrazione nei due semielementi e quindi la pila sarà scarica.

- E' come se le due soluzioni fossero state mescolate direttamente → il processo di mescolamento di soluzioni reali o ideali è sempre spontaneo, ossia

$$\Delta G_{\text{mesc}} < 0$$

*L'energia elettrica erogata dalla pila è, in forma diversa, l'energia (essenzialmente termica) che sarebbe stata prodotta dal mescolamento diretto delle due soluzioni.*

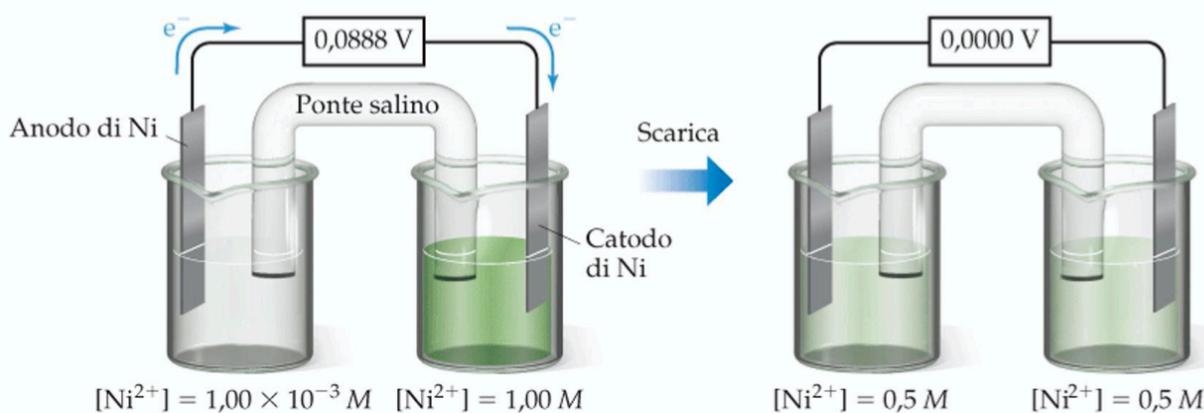
La spinta termodinamica che fa funzionare una pila a concentrazione non è l'energia libera associata al processo redox, ma il  **$\Delta G$  di mescolamento** di due soluzioni a diversa concentrazione.

$$E = \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{conc}}}{C_{\text{dil}}} \quad \text{oppure}$$

$$E = \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_{\text{cat}}}{C_{\text{an}}}$$

La f.e.m. delle pile a concentrazione è funzione della differenza di concentrazione delle due soluzioni ma non della natura chimica dei semielementi

Ad esempio queste due pile hanno lo stesso valore di f.e.m.:



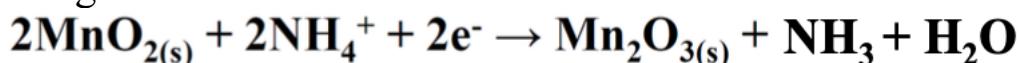
**Catodo:** soluzione a maggiore concentrazione  
**Anodo:** soluzione a minor concentrazione

## 2) Pila zinco-carbone o pila Leclanché (1867)

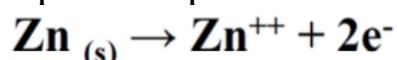
Questo tipo di pile sono anche chiamate pile a secco, ma in realtà non sono affatto asciutte. Infatti sono composte da:

**Catodo:** consiste in un cilindro di grafite (elettrodo inerte) immerso in una pasta umida (per un fatto di maggiore conducibilità) che fa da elettrolita, composta da  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e polvere di nero fumo (ossia una polvere di granelli minuscoli di carbonio elementare puro al 90%).

La reazione che si ha al catodo è data dalla riduzione del diossido di manganese:

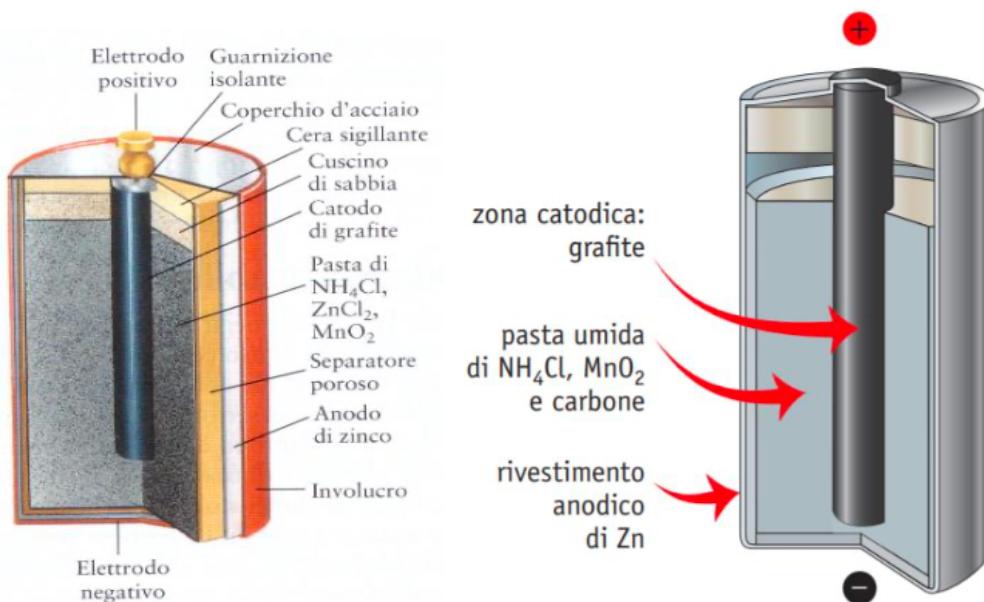


**Anodo:** consiste in un involucro di zinco metallico che avvolge il cilindro che costituisce la pila e va a contatto con la pasta umida tramite un separatore poroso. La reazione che si ha all'anodo invece è la seguente:



Ovviamente il voltaggio di una pila Leclanché è relativamente basso (1,5 V) ma presenta il problema che la concentrazione dello ione ammonio, diminuisce con il tempo e ne consegue che la pila eroga un voltaggio sempre più basso a mano a mano che si forma ammoniaca.

Inoltre l'anodo di Zn si consuma ossidandosi causando la fuoriuscita della pasta umida.

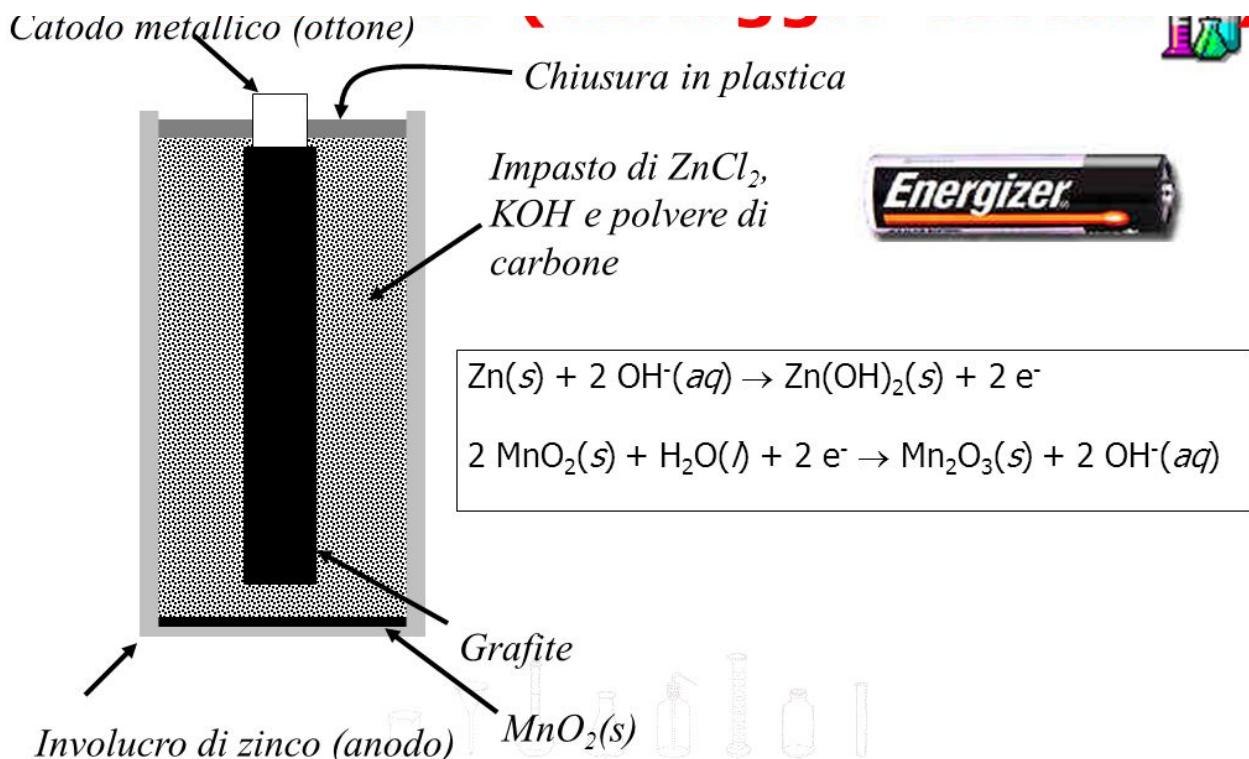


Il coperchio di acciaio funge da conduttore mentre la guarnizione isola la corrente e la confina in una zona ristretta.

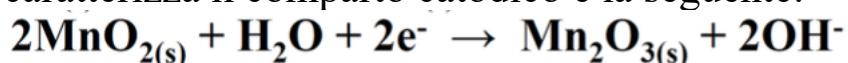
### 3) Pila alcalina a secco

La versione moderna della pila Leclanché è la cosiddetta **pila alcalina a secco** (molto più diffuse). Il termine deriva dal fatto che l'elettrolita è l'idrossido di potassio (quindi non è umida).

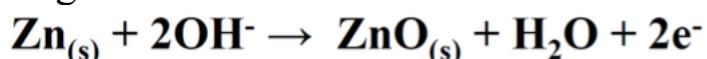
Chimicamente queste pile assomigliano alla pila mostrata precedentemente, infatti il voltaggio è simile (1,54V); tuttavia garantiscono tempi di funzionamento maggiori e stabilità di tensione; vediamo il perché:



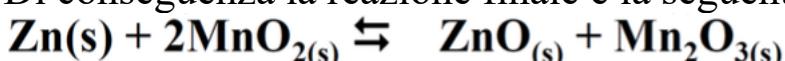
**Catodo:** costituito da un bastoncino di grafite e da una polvere contenente diossido di manganese che si riduce reagendo con l'acqua. La reazione che caratterizza il comparto catodico è la seguente:



**Anodo:** costituito da una polvere di zinco e idrossido di potassio che reagiscono con un involucro di zinco esterno. La reazione è data da:



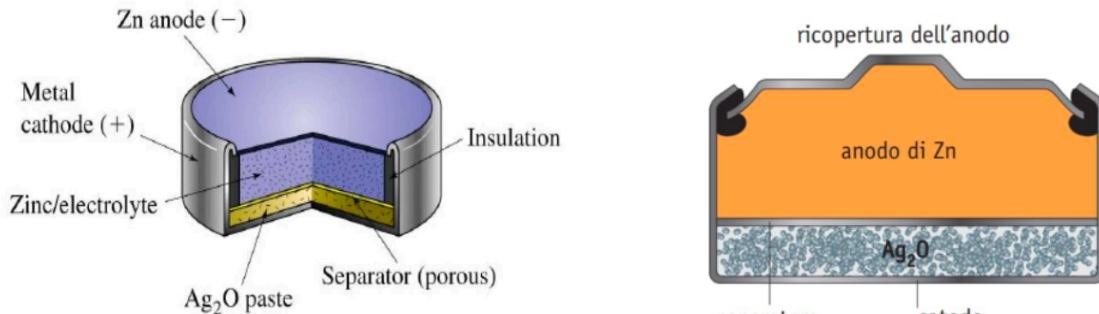
Di conseguenza la reazione finale è la seguente:



Notiamo che tutte le specie coinvolte sono o solidi puri o liquidi puri, perciò la loro concentrazione rimane costante; di conseguenza l'equazione di Nernst da un risultato costante nel tempo, perciò il voltaggio di queste pile rimane invariato finché la pila non si scarica definitivamente.

#### 4) Pila ad Argento

È costituita da una pasta elettrolitica di idrossido di potassio (KOH) ed utilizza in generale una coppia redox di argento, mentre il rivestimento esterno è di zinco metallico. Il voltaggio è di 1,6V



**Catodo:** costituito da una pasta umida di ossido di argento ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) separata tramite un separatore poroso (in generale è una membrana polimerica che ha la funzione di sicurezza; infatti impedisce che il catodo venga a contatto diretto con l'anodo e che la pila vada in cortocircuito, caso in cui esplode) e da un rivestimento di argento metallico

La reazione che caratterizza il catodo è la seguente:



**Anodo:** Costituito da una pasta elettrolitica di zinco ossido e KOH ricoperta da un rivestimento di zinco metallico; la reazione che lo caratterizza è la seguente:



La reazione complessiva è la seguente:



Si nota che anche in questo caso il voltaggio rimane costante per la natura pura delle specie chimiche coinvolte.

#### ○ CELLE SECONDARIE

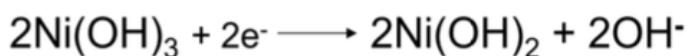
Delle celle secondarie fanno parte le pile ricaricabili che in generale vengono assemblate in blocchi di pile chiamate **batterie**. Una pila ricaricabile implica che la reazione che la caratterizza è una redox **reversibile**, ossia che mi consente di tornare ai reagenti collegando la pila ad un dispositivo che fornisce corrente elettrica continua, il quale è collegato ad una normale presa di corrente alternata esterna (tramite un trasformatore).

## 1) Pila Nichel – Cadmio

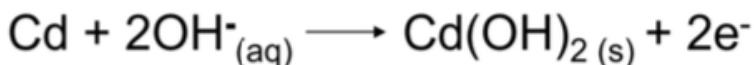
È usata ampiamente nel settore dei giocattoli a batteria ricaricabile.

Consiste in una pila di basso voltaggio (1,25V). L'elettrolita è KOH che si trova in una serie di setti separatori (ponti salini) che separano fogli di elettrodi positivi e negativi collocati in maniera alternata e da una valvola di sicurezza posta al di sotto del collettore di corrente.

**Catodo:** Formato da una polvere nera di ossido di nichel ( $\text{Ni(OH)}_3$ ) collocata sull'asse della pila, che si riduce in ambiente umido in  $\text{Ni(OH)}_2$  costituito da una lamina ripiegata e separata da un setto separatore di KOH. Infine il collettore di corrente al catodo è posto in cima alla pila. La reazione al catodo è la seguente:



**Anodo:** Costituito da una serie di lamine di cadmio metallico che interagiscono con l'elettrolita KOH formando idrossido di cadmio; la reazione all'anodo è la seguente:



La reazione complessiva che si ha è quindi:



Il voltaggio quindi rimane costante a 1,2 V.

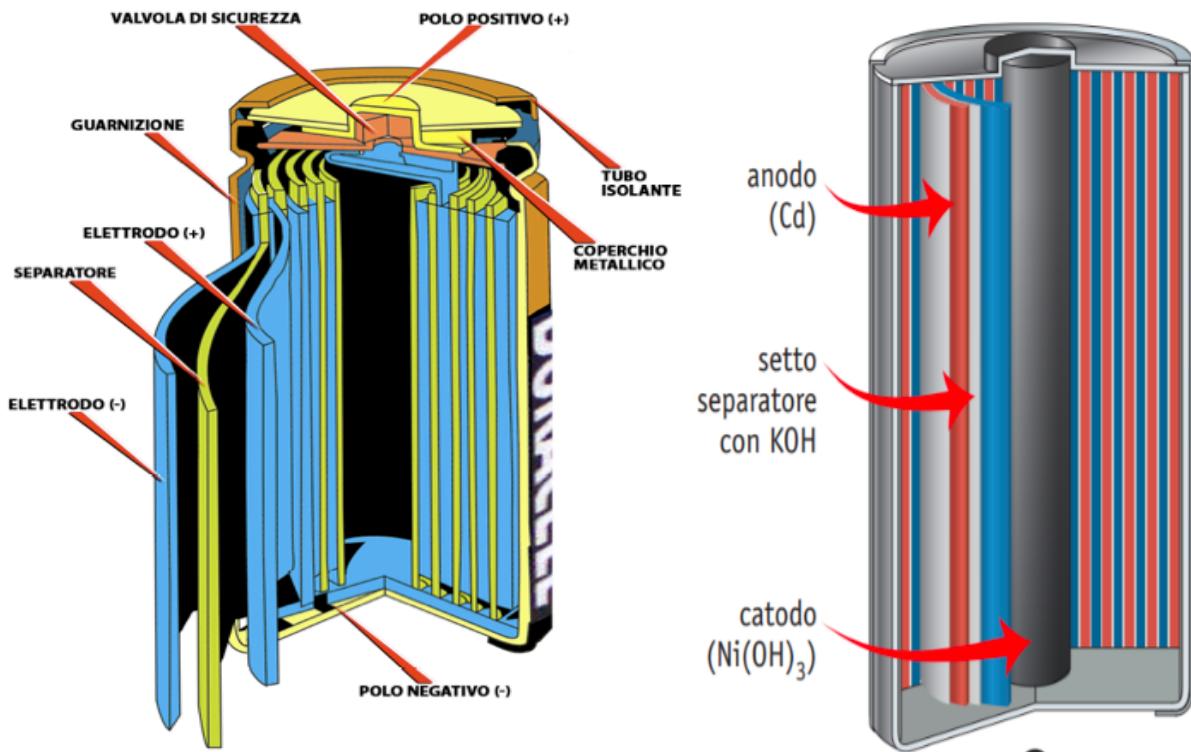
Un problema riscontrato nelle pile Nichel Cadmio è il cosiddetto **effetto memoria**, ossia che prima della ricarica, è opportuno che la pila venga scaricata del tutto, poiché sembra che in caso di ricarica precoce, la pila diminuisca il rendimento (ossia la pila assume il nuovo ciclo di ricarica come massima capacità della pila, ossia non è più in grado di erogare la stessa corrente di prima).

Nota bene: Se durante la ricarica si sovraccarica la pila (ossia si lascia troppo tempo in carica), si hanno due effetti diversi:

- All'anodo viene prodotto idrogeno gassoso
- Al catodo viene prodotto ossigeno gassoso

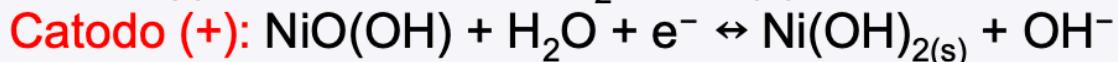
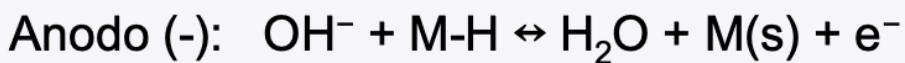
Per questo motivo si ha che l'anodo ha una maggiore capacità rispetto al catodo (poiché l'ossigeno è meno dannoso), quindi in caso di sovraccarico si produce ossigeno che viene liberato da una valvola di sicurezza collocata in prossimità del polo positivo.

Inoltre è possibile che si abbia la formazione di dendriti (residui metallici) che possano mandare in cortocircuito la batteria.



Oggi giorno (a partire dalla fine degli anni 90) è partita la ricerca di un metallo che potesse sostituire il cadmio (tossico) e si giunse alle **pile nichel – idruro metallico (Ni-MetH)**

Queste batterie sono molto più efficienti grazie al fatto che eliminano l'effetto memoria della batteria. All'**anodo** si ha l'ossidazione dell'idrogeno assorbito da leghe metalliche di Nichel, mentre al **catodo** si ha la stessa riduzione trovata nelle classiche pile nichel cadmio, mentre l'elettrolita è sempre l'idrossido di potassio. Il voltaggio è di 1,2 V e raggiungono una sopportazione fino a 1000 cicli di ricarica.



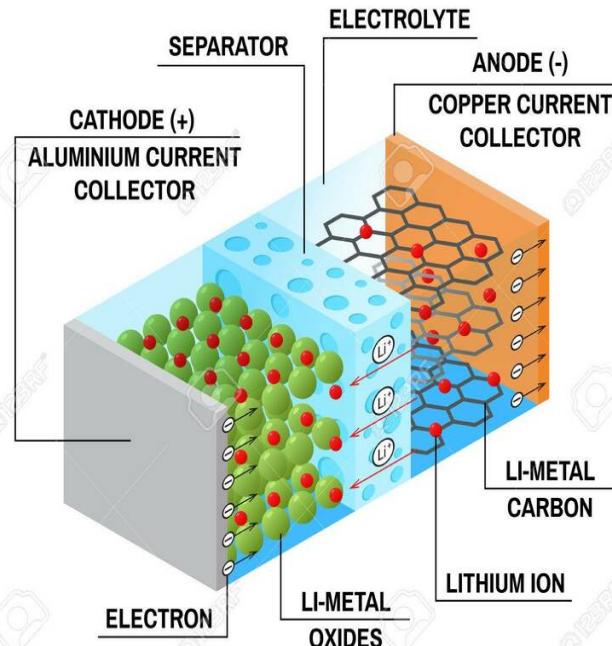
Batterie Powerex



Un'altra pila secondaria senza effetto memoria, molto diffusa soprattutto nei computer portatili e per i veicoli elettrici è la **pila a ioni di litio**.

Queste pile sono le più avanzate poiché hanno un'ottima durata ed un voltaggio molto più elevato, circa 3.6V.

## LITHIUM-ION BATTERY DISCHARGE

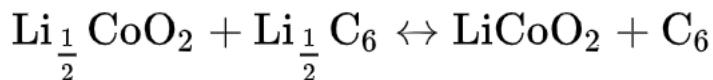


Si ha una batteria costituita da un separatore poroso contenente l'elettrolita, un sale di litio come ad esempio il perclorato ( $\text{LiClO}_4$ ) e un solvente organico (ad esempio dell'etere).

**Catodo:** Costituito da un ossido di litio, in generale nei computer e cellulari si usa il litio cobalto ossido ( $\text{LiCoO}_2$ ), posto in fogli sovrapposti tra i quali scorrono gli elettroni. Il litio cobalto ossido (4) si riduce a litio cobalto ossido (3)

**Anodo:** Costituito un reticolo di grafite che fa da collettore di elettroni. Per cui si ha che gli elettroni si muovono continuamente balzando da catodo ad anodo. La grafite si ossida.

La reazione complessiva è



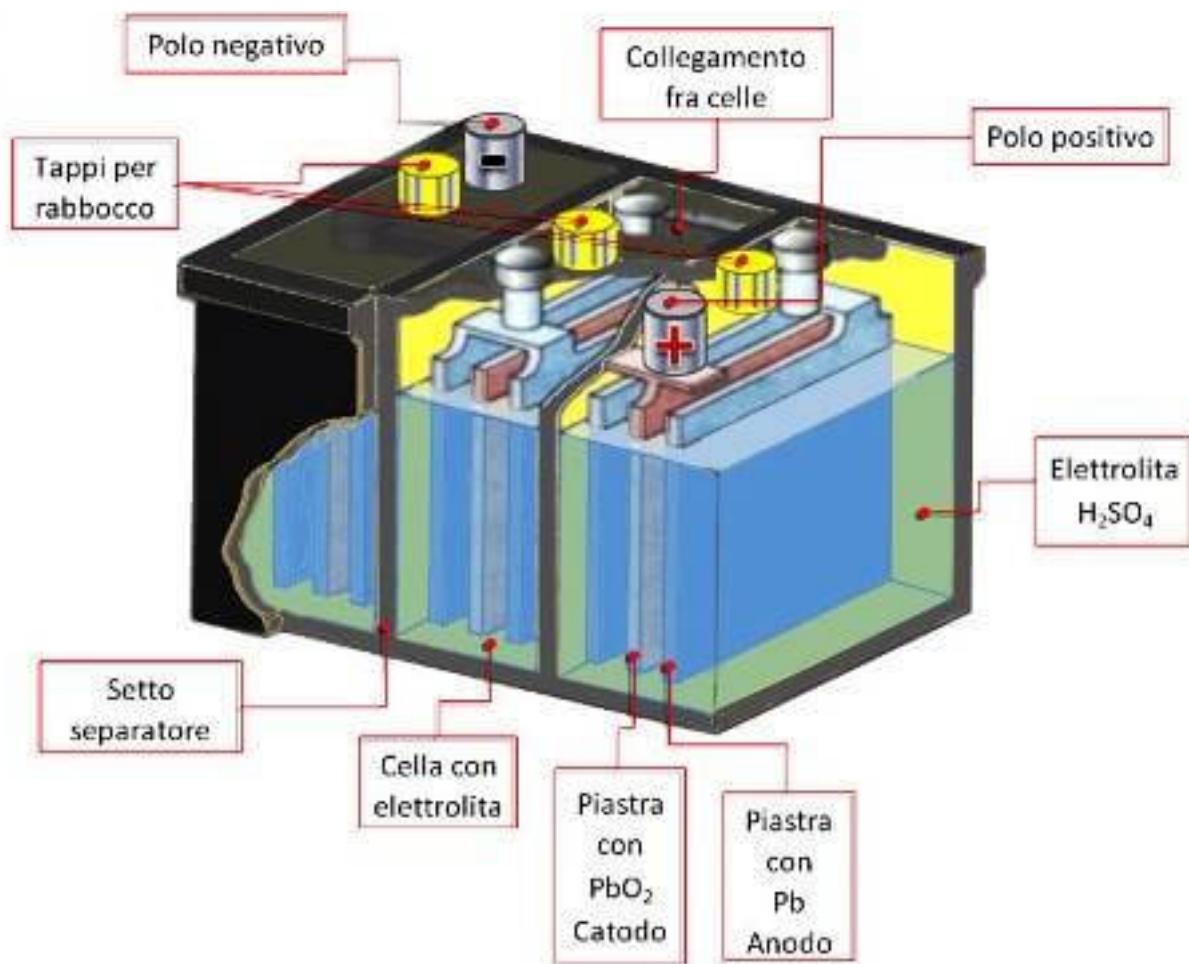
Le batterie delle macchine elettriche invece usano il Litio Manganese Ossido ( $\text{LiMnO}_4$ )

## 2) Accumulatori al piombo

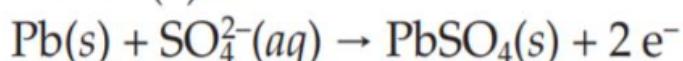
Il sistema ancora oggi più diffuso per l'avviamento elettrico dei veicoli a motore è la batteria al piombo.

In generale un accumulatore è un dispositivo che è in grado di immagazzinare energia elettrica durante una fase di carica e restituirla in un secondo momento.

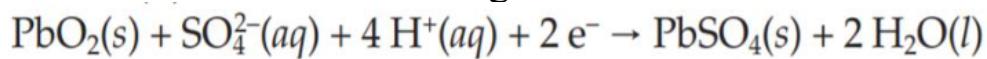
L'accumulatore al piombo è un sistema costituito da tre, sei o più pile (chiamate elementi) uguali collegate in serie in modo che le tensioni si vadano a sommare, ottenendo un voltaggio complessivo di 12V (ogni elemento ha un voltaggio di 2V)



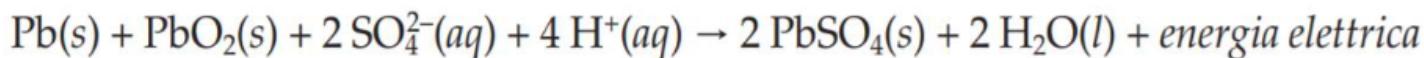
**Anodo:** Costituito da una serie di lastre di piombo spugnoso immerse in una soluzione elettrolitica di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); la reazione che si ha all'anodo è la seguente:



**Catodo:** Costituito anch'esso da lastre di piombo, ma ricoperte da un agente ossidante, il diossido di piombo, mentre la lastra funge solo da collettore di elettroni. La reazione è la seguente:



La reazione complessiva che si va ad avere è la seguente:



Questo tipo di batteria ha un ampio utilizzo nel settore automobilistico, poiché è in grado di erogare una potenza elevata in un tempo molto breve, ossia è in grado di fornire scariche in grado di avviare il motore in pochi secondi. La batteria si scarica completamente quando l'ossido di piombo va a consumarsi e si ha la **solfatazione** (ossia si accumula  $\text{PbSO}_4$  sul fondo); quando  $\text{PbO}_2$  si è consumato completamente la batteria non funziona più. Durante la corsa avviene la fase di ricarica tramite una dinamo, perciò fino all'invenzione della dinamo queste batterie potevano essere ricaricate solo da altre pile e venivano impiegate ad esempio per il telegrafo.

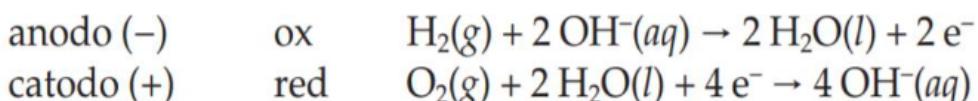
### 3) Cella a combustibile (fuel cell)

Consistono in celle all'interno delle quali si ha un continuo flusso di reagenti e un allontanamento dei prodotti, per cui le reazioni che avvengono al suo interno non si completano subito.

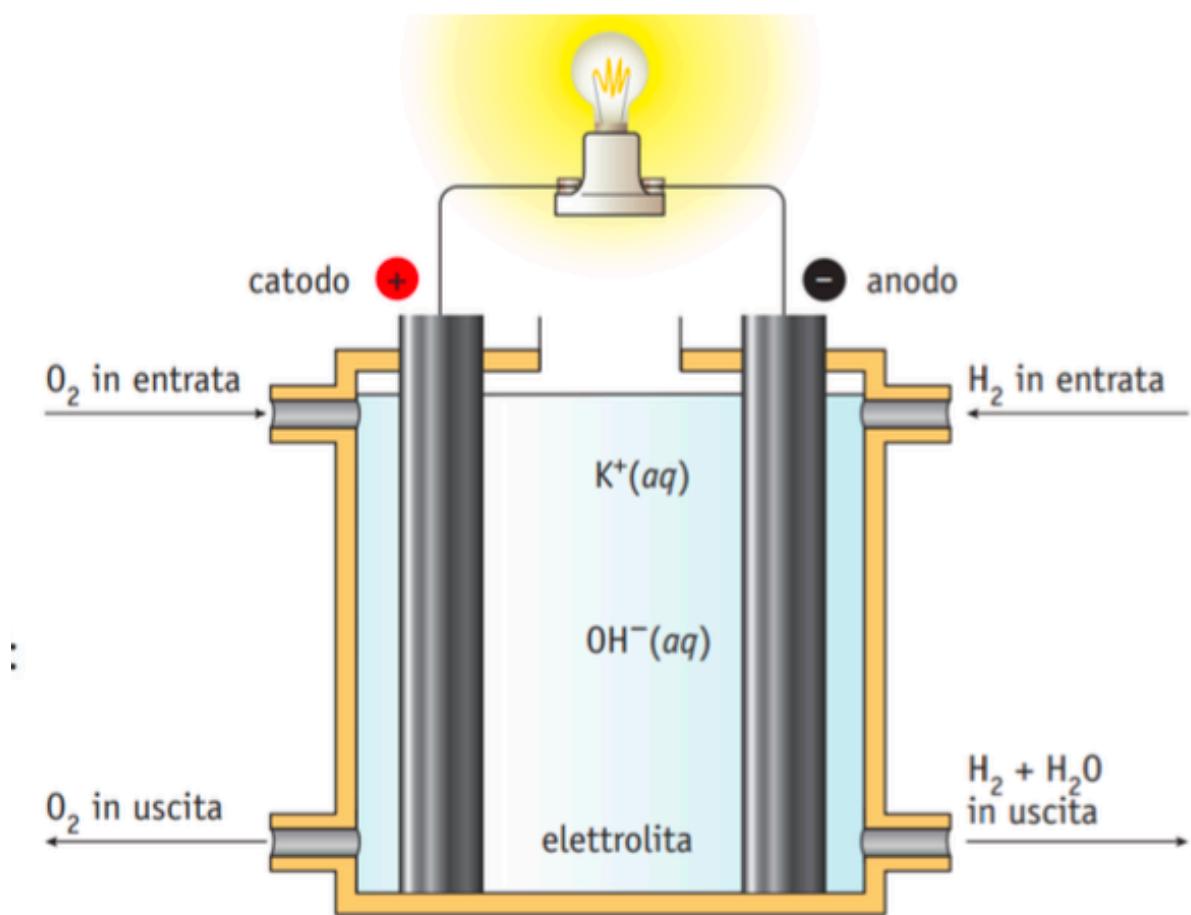
La reazione che caratterizza queste pile è la **combustione**, per cui uno dei reagenti è un combustibile (sostanza facilmente ossidabile ricca solitamente di atomi di idrogeno), mentre l'altro è l'ossidante, solitamente ossigeno gassoso fornito attraverso cavità di areazione.

La reazione che avviene in una cella a combustibile è particolarmente efficiente perché l'energia viene convertita direttamente in energia elettrica per cui la trasformazione dell'energia ha un rendimento assai più elevato. Fino a qualche anno fa l'impiego di queste pile era limitato al settore delle imprese spaziali: infatti l'energia elettrica necessaria per il funzionamento delle varie apparecchiature presente sugli spacecraft è fornita da una o più fuel cell, in questo caso il combustibile è idrogeno gassoso.

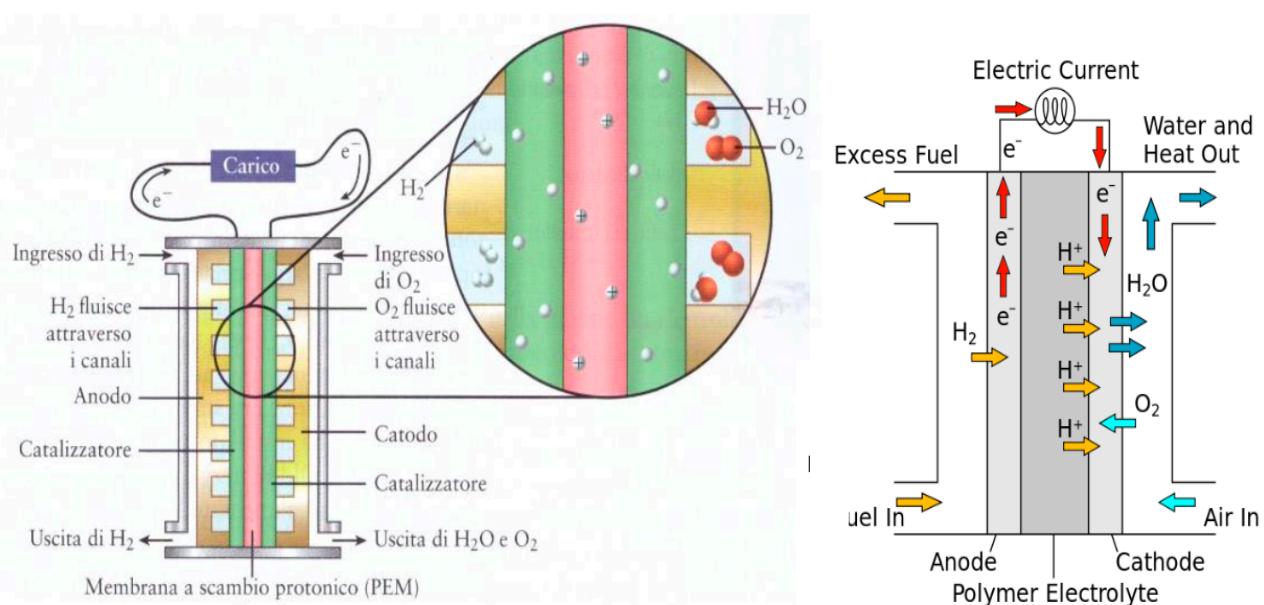
Le semireazioni che avvengono nel sistema sono le seguenti:



Si ha un voltaggio (per cella) di 1,229V



Si hanno inoltre le cosiddette **celle a membrana polimerica**, ossia delle celle che usano come elettrolita una membrana polimerica. A differenza delle altre pile, queste funzionano anche a basse temperature e pressioni e trasformano l'energia chimica prodotta dalla reazione di idrogeno e ossigeno in energia elettrica.



**Anodo:** Costituito da un flusso di idrogeno gassoso che incontra un catalizzatore (ad esempio il platino), il quale ne provoca l'ossidazione ad H<sup>+</sup>, perciò si genera un flusso di elettroni che fluisce attraverso un filo che giunge ad una zona in cui la pila si carica. La reazione all'anodo è la seguente:



**Catodo:** Consiste in un flusso gassoso di ossigeno che entra da una cavità e reagisce con i protoni H<sup>+</sup> e gli elettroni che fluiscono nella fase di scarico formando acqua.

La reazione al catodo è la seguente:

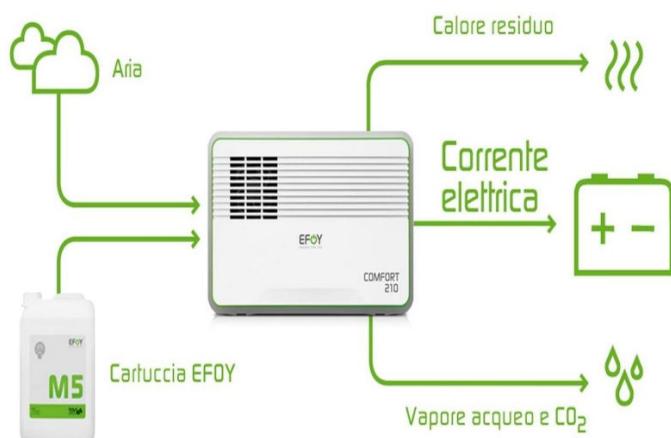
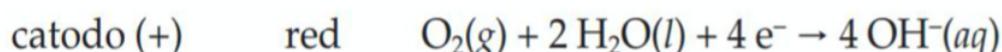
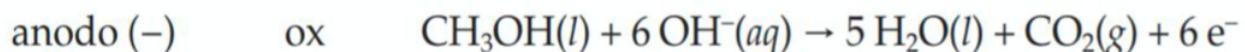


Si ottiene perciò la reazione complessiva data da:



La pila a combustibile di idrogeno è in aumento di produzione per il fatto che le reazioni che avvengono al suo interno non prevedono una combustione come le altre (che emette anidride carbonica), ma si ha la liberazione di molecole d'acqua, quindi l'impatto ambientale è assai ridotto; tuttavia non si è ancora riusciti a trovare un catalizzatore ottimale per la scissione della molecola di ossigeno.

Un'altra pila a combustione in costante crescita di impiego è la **pila a metanolo**; queste a parità di ingombro sono più efficienti delle pile a litio, infatti la ricarica si ottiene semplicemente sostituendo la cartuccia che contiene il combustibile (metanolo). In una cella a metanolo le reazioni sono le seguenti:



## ○ DETERMINARE IL PH DI UNA CELLA

### Determinazione potenziometrica del pH mediante elettrodo a idrogeno

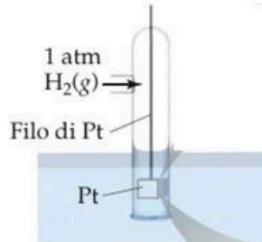
- ✓ Il pH incognito della soluzione è in relazione al valore del potenziale del semielemento a idrogeno immerso in essa (elettrodo di misura).
- ✓ Questo potenziale si ottiene dalla misura di *f.e.m.* della pila che risulta dall'accoppiamento di questo semielemento con un *elettrodo di riferimento* (che mantiene il suo potenziale sempre costante,  $E_{rif}$ ).



Essendo  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

$$E_{\text{misura}} = 0.0592 \log [\text{H}^+]$$

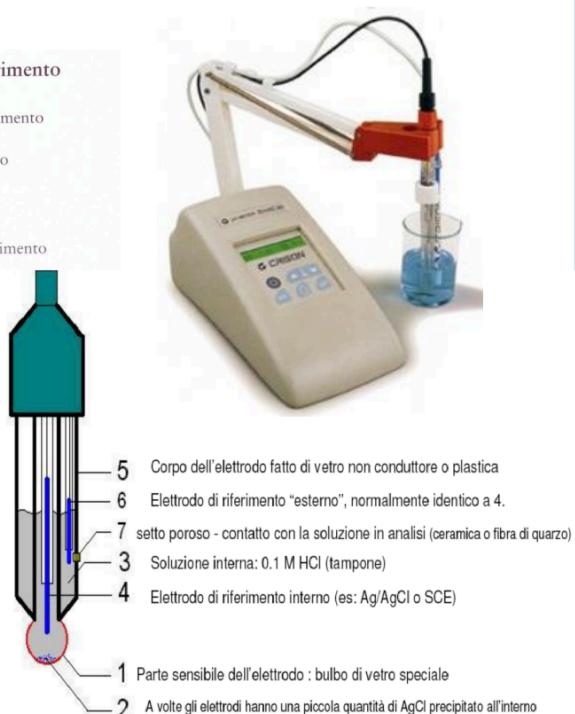
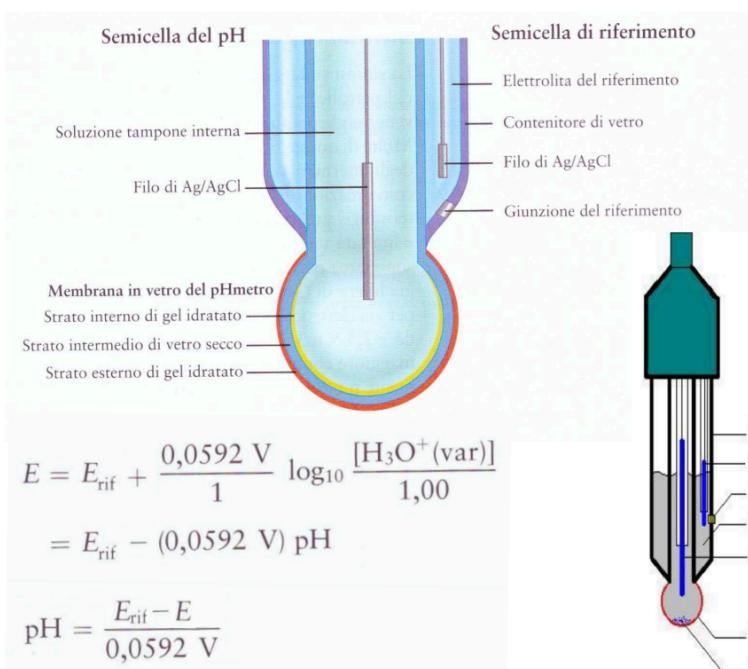
$$\text{pH} = -E_{\text{misura}} / 0.0592$$



### Determinazione potenziometrica del pH

Poiché risulta scomodo avere idrogeno gassoso che gorgoglia nelle due semicelle, le due semicelle a idrogeno sono sostituite da una coppia di elettrodi più piccoli e più agevoli da usare → **elettrodo a vetro**

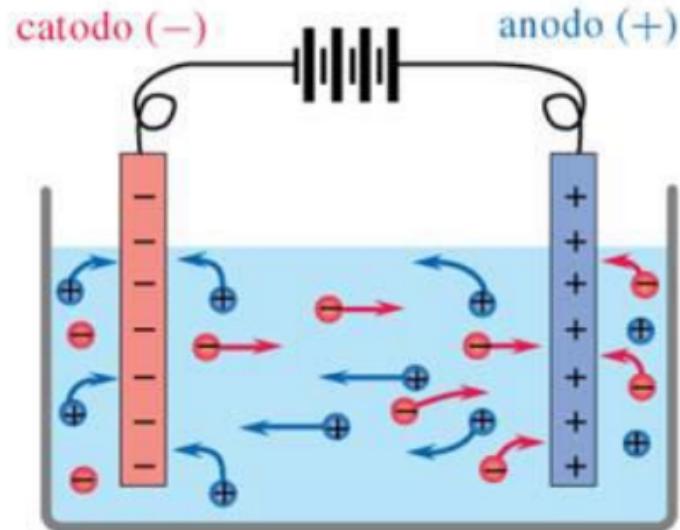
$\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl} || \text{membrana di vetro} || \text{soluzione di test} || \text{ponte salino} || \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$



## ○ CELLE ELETTROLITICHE

Sono tipologie di celle che svolgono la funzione opposta rispetto a quelle galvaniche, ossia **trasformano energia elettrica in energia chimica**.

Le reazioni di ossidoriduzione che caratterizzano le celle elettrolitiche sono **redox non spontanee**, perciò richiedono un apporto energetico per avvenire. Il processo per cui io fornisco energia (elettrica) affinché avvenga tale reazione è chiamata **elettrolisi** e si realizza in queste celle.



Una cella elettrolitica è costituita da un recipiente contenente una soluzione elettrolitica (ossia in cui sono disciolti degli ioni), nella quale sono immersi due elettrodi metallici.

Nelle celle elettrolitiche l'anodo e il catodo sono invertiti; infatti, nonostante la reazione che li caratterizza è la stessa (quindi al catodo **riduzione** e all'anodo **ossidazione**), la polarità è invertita, ossia il **catodo è il polo negativo** mentre l'**anodo è il polo positivo**.

Se si andasse a collegare agli elettrodi un generatore di corrente continua, applicando un'opportuna d.d.p. si otterebbe una corrente attraverso la soluzione che va dal catodo all'anodo (dato che gli ioni negativi migrano verso il polo positivo), mentre nel circuito esterno la corrente va dall'anodo al catodo, in una sorta di circolarità.

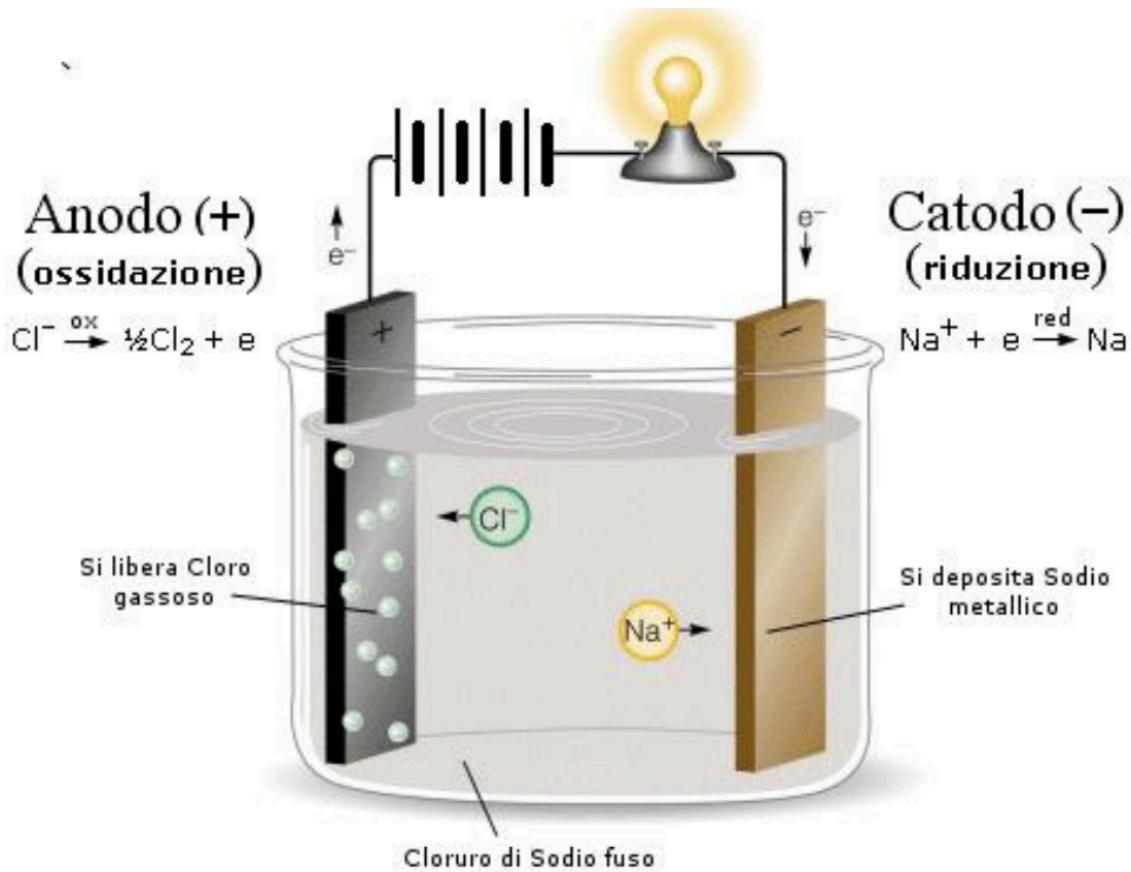
Esempio: Cella contenente **NaCl fuso**.

Immergiamo due elettrodi collegati ad un generatore di corrente continua in un recipiente di NaCl fuso, quindi dissociato in ioni.

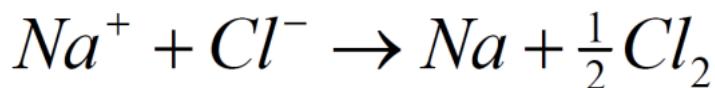
Data la carica degli elettrodi:

- Gli ioni  $\text{Na}^+$  vengono attratti verso il polo negativo (catodo), dove si riducono acquistando un elettrone
- Gli ioni  $\text{Cl}^-$  vengono attirati dall'anodo e si ossidano cedendo un elettrone

Per cui la situazione è la seguente, si libera cloro gassoso e sodio metallico.



La reazione complessiva della pila è la seguente:



Notare che tale reazione non avverrebbe in assenza di una corrente che fornisca l'energia necessaria.

Solo i composti che si dissociano in ioni possono subire elettrolisi e per tale motivo sono detti **elettroliti**.

Naturalmente sarà raro avere una situazione in cui si ha una soluzione elettrolitica costituita da ioni di una sola specie, perciò è importante capire chi avrà la priorità di scarica.

### ○ PRIORITÀ DI SCARICA

Prendiamo per esempio il caso in cui non si abbia NaCl fuso, ma una soluzione acquosa di cloruro di sodio.

A questo punto si considerano anche gli ioni derivanti dalla dissociazione dell'acqua.

**- Anodo:** vengono attratti gli ioni negativi, quindi si dovranno considerare le reazioni di ossidazione di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$ .

**Come per tutti i processi chimico-fisici, anche nell'elettrolisi sono favoriti i processi che comportano il minor consumo di energia ovvero quei processi che richiedono la minore d.d.p**

Quindi tra le varie specie che si possono ossidare, quella che si andrà effettivamente ad ossidare sarà quella con un potenziale di cella minore in valore assoluto, in particolare:

- **Precedenza di scarica al catodo:**

al catodo le specie accettano elettroni e si riducono, quindi **si ridurrà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più elevato;**

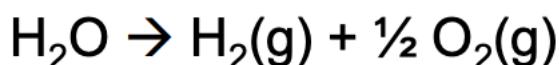
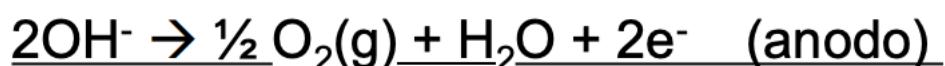
- **Precedenza di scarica all'anodo:**

all'anodo le specie cedono elettroni e si ossidano, quindi **si ossiderà per prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più basso;**

Ovviamente nel caso in cui le condizioni siano diverse da quelle standard, è opportuno considerare i potenziali di cella con l'equazione Nernst.

Esempio: **Elettrolisi dell'acqua**

Prendiamo una cella composta da due elettrodi e una soluzione elettrolitica di acqua. La reazione che si ottiene è quella che coinvolge gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$



Il potenziale di cella sarà dato perciò da quello del catodo meno quello dell'anodo:

$$E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = -0.414 - 0.815 = -1.229 \text{ V}$$

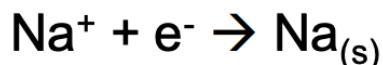
Il valore sopra riportato è chiamato **potenziale di decomposizione dell'acqua**.

Tuttavia essendo l'acqua un conduttore molto debole, è necessario aggiungere un soluto ionico non suscettibile ad ossidoriduzioni con gli ioni

dell'acqua, in modo che la corrente possa essere condotta più facilmente nella soluzione.

Esempio: NaCl (0,1M) in soluzione acquosa

Al catodo si avranno le reazioni:



Invece all'anodo si avranno le reazioni:



Per vedere chi ha la **precedenza di scarica** calcolo i potenziali di cella (a temperatura ambiente) di ogni reazione, ottenendo:

**Catodo:**

$$E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,77\text{V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,414$$

Perciò al catodo avverrà la reazione dell'idrogeno, poiché ha priorità di scarica sul sodio.

**Anodo:**

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 0,815\text{V}$$

$$E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,42\text{V}$$

Considerati i potenziali di cella, teoricamente dovrebbe avvenire la reazione dell'ossigeno. In realtà con l'ossigeno ed altre specie gassose (se fornito dal problema) va considerato un potenziale aggiuntivo chiamato **potenziale di sovrattensione**. Questo potenziale è dovuto alla formazione di bolle di ossigeno gassoso depositate sull'elettrodo, perciò la concentrazione di O<sub>2</sub> all'elettrodo (in genere di grafite o di platino) è alta e ciò impedisce al restante OH<sup>-</sup> di ossidarsi, quindi la reazione diviene ancora meno spontanea e è necessario fornire una tensione maggiore.

Più precisamente:

Le molecole che durante il passaggio di corrente si formano sugli elettrodi restano adsorbite generando all'interno della cella di elettrolisi una pila, la cui f.e.m. si oppone al passaggio di corrente; Questa f.e.m. è in opposizione alla d.d.p. imposta dall'esterno e per questo viene indicata come f.c.e.m.



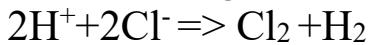
- perché avvenga l'elettrolisi occorre applicare una d.d.p. >  $E_{\text{termodinamica}}$ , occorre cioè una **sovratensione** che può essere intrinseca o/e di concentrazione;
- tutte le sovratensioni vengono inglobate in un unico parametro che è la sovratensione di elettrolisi che esprime la differenza tra la d.d.p. reale e quella termodinamica.

In particolare si ottiene che il potenziale di cella della reazione dell'ossigeno deve tenere di conto di un valore aggiuntivo pari a 1,2V (su grafite, mentre su platino di 0,6), perciò si ha che:

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = 2,015 \text{ V}$$

Perciò si formerà Cloro gassoso per la precedenza di scarica.

La reazione generale della cella sarà quindi:

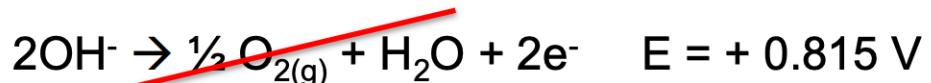


**(Non è possibile ottenere sodio metallico da una soluzione acquosa di NaCl)**

Esempio: NaI (0,1M)

Al catodo continuerà ad avvenire la riduzione degli ioni idronio con sviluppo di  $\text{H}_2(\text{g})$

All'anodo:



$$E_{\text{I}_2||-} = 0.5355 - \frac{0.0591 \log([I^-]^2/1)}{2} = 0.594 \text{ V}$$

Quindi all'anodo si depositerà  $\text{I}_2$  e non si svilupperà  $\text{O}_2$ .

Il potenziale di cella risulterà quindi:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = -0.414 - 0.594 = -1.008 \text{ V}$$

quindi quando il potenziale applicato supera 1.008 V si incomincia a formare  $\text{H}_{2(\text{g})}$  e  $\text{I}_{2(\text{s})}$  .....  $[\text{I}^-]$  si ridurrà e conseguentemente anche il suo potenziale ...

..... quando teoricamente  $[\text{I}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow E_{\text{I}_2||\text{I}^-} = 0.815 \text{ V}$  e il potenziale esterno dovrà aumentare a 1.229 V ...a questo punto comincerà a elettrolizzarsi l'acqua con produzione di  $\text{O}_2$  all'anodo.

### ○ LEGGI DI FARADAY

Gli **aspetti quantitativi dell'elettrolisi** furono studiati da Faraday, il quale sintetizzò i risultati ottenuti sperimentalmente in due leggi:

#### **Prima legge di Faraday**

*La massa di una sostanza che è prodotta o consumata agli elettrodi è proporzionale alla quantità di carica elettrica passata attraverso la cella.*

Se riprendiamo in considerazione l'elettrolisi del cloruro di sodio fuso, possiamo verificare che per ogni elettrone che abbandona l'anodo e raggiunge il catodo passando attraverso la soluzione, si libera 1 atomo di Na metallico e mezza molecola di Cloro gassoso:



- ✓ Se passano 2 elettroni si libereranno 2 atomi di sodio e 1 molecola di cloro ed in generale se passano un numero  $n$  di elettroni si libereranno agli elettrodi  $n$  atomi di sodio e  $n/2$  molecole di cloro;
- ✓ la quantità di materia che si libera agli elettrodi è proporzionale al numero di elettroni scambiati;
- ✓ poiché ogni elettrone porta una quantità di elettricità costante e definita ( $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) se ne deduce che la massa liberata deve essere proporzionale alla carica elettrica transitata attraverso la soluzione;

## **Seconda legge di Faraday**

*Al passaggio della stessa quantità di elettricità, al catodo e all'anodo si riducono e si ossidano, rispettivamente, masse proporzionali ai pesi equivalenti delle specie coinvolte nell'elettrolisi*

- ✓ Per calcolare la massa che si libera a un elettrodo sarà dunque sufficiente moltiplicare il peso equivalente per il numero di Faraday che hanno attraversato la soluzione;
- ✓ il peso equivalente di una sostanza che subisce un processo redox è pari al rapporto tra il suo peso molecolare ed il numero di elettroni persi o acquistati;

$$m_{eq} = \frac{M_m}{n_{e-}} \left( \frac{g}{eq} \right)$$

Le due leggi di Faraday possono essere unificate:

*Il numero di equivalenti di una qualunque specie trasformata ad un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità che ha attraversato la cella.*

$$Q = \text{Carica fornita (C)} = \text{intensità corrente (A)} \cdot \text{tempo (s)} = I \cdot t$$

$$Q = nF \rightarrow n = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$$

la quantità (moli) di elettroni si determina sulla base dell'intensità di corrente (I) applicata e al tempo in cui essa è fluita → dalla relazione stechiometrica tra gli elettroni e le specie ossidate/ridotte si valuta la quantità (moli o massa) di sostanza ossidata/ridotta.

**Costante di Faraday = F = Quantità di carica trasportata da una mole di elettroni, ossia  $1F = 96485C$**

Ciò significa che ad esempio, se prendiamo tre reazioni di riduzione:



Per ottenere una mole di K è necessario un trasporto di carica di 96485 C; per la seconda legge di faraday, la stessa quantità di carica sarà necessaria per ottenere  $\frac{1}{2}$  Cu e  $\frac{1}{3}$  Fe.

### ○ POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE DI UNA CELLA

Nella realtà ci sono diversi fattori, al di fuori dall'equazione di Nernst che vanno considerati per il calcolo della tensione da fornire ad una cella per far avvenire l'elettrolisi:

**1) Potenziale di sovratensione:** Si indica con  $\eta$  ed esprime un potenziale aggiuntivo di cui tenere conto, causato ad esempio da una forza contro elettromotrice (si ha quando nella cella si forma una sorta di pila, ossia avviene spontaneamente una redox, per cui si produce una corrente che si oppone a quella fornita dal generatore esterno).

**2) Caduta Ohmica:** esprime una caduta del potenziale elettrico a causa di una resistenza che dissipava calore per effetto Joule.

Si esprime secondo l'espressione:

$$V \text{ (di caduta Ohmica)} = R i$$

Dove:

R = resistenza interna alla cella

i = corrente

Si ottiene perciò l'espressione finale della tensione applicata alla cella che sarà:

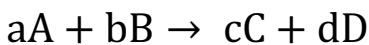
$$V = (E_{catodo} - E_{anodo}) + (\eta_A - \eta_C + Caduta\ Ohmica)$$

Importante: I potenziali di sovratensione vanno considerati solo se ha la precedenza di scarica una delle specie caratterizzata dalla sovratensione.

# CINETICA CHIMICA

## ○ VELOCITÀ DI REAZIONE

Si consideri una reazione generica:



nella quale in un certo istante si abbiano le concentrazioni [A], [B], [C], [D]. La velocità di reazione è velocità di scomparsa dei reagenti o la velocità di formazione di uno o più prodotti.

La velocità dei singoli reagenti/prodotti è data da:

$$v_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

$$v_C = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

$$v_D = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Il segno negativo è dato dal fatto che nei reagenti si considera la velocità di consumazione del reagente, ossia una variazione di concentrazione negativa

## ○ FATTORI CHE INFLUISCONO SULLA VELOCITÀ

Sicuramente la velocità è influenzata da alcuni fattori che possono incentivare una reazione dal punto di vista cinetico oppure inibirla.

Abbiamo infatti che la velocità dipende principalmente da:

- **Natura dei reagenti** (ovviamente poiché la natura di una specie influisce sul comportamento nella reazione di un determinato reagente o prodotto)
- **Temperatura** (ad esempio, un aumento di temperatura aumenta la velocità di una certa reazione)
- **Superficie di contatto tra i reagenti** (Quando i reagenti non sono nello stesso stato di aggregazione, reagiscono tanto più velocemente quanto è più estesa la superficie di contatto)
- **Presenza di catalizzatori** (sono sostanze che accelerano una reazione chimica senza entrarne a far parte, quindi senza consumarsi durante una reazione)

## ○ EQUAZIONE CINETICA

Data una reazione:



La maggior parte delle reazioni con un singolo reagente mostrano una velocità proporzionale alla concentrazione elevata ad una certa potenza:

$$v = k \cdot [A]^n$$

Con **k = costante cinetica** (dipende dalla temperatura)

L'esponente n è detto **ordine di reazione** rispetto ad A ed è un numero valutato sperimentalmente (può ovviamente non corrispondere al coefficiente stechiometrico)

Esempio:

$$v = k \cdot [C_2H_6]^2 \quad n=2 \quad \text{anche se } a = 1$$

Se  $n = 0$      $v = k$       **ordine zero**

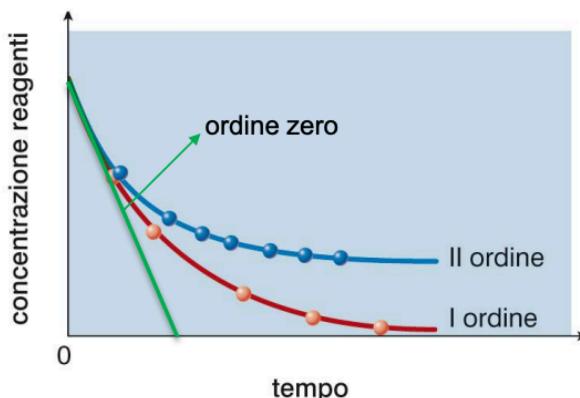
$n = 1$      $v = k \cdot [A]$       **primo ordine**

$n = 2$      $v = k \cdot [A]^2$       **secondo ordine** .....

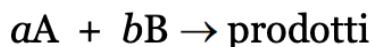
In generale, le reazioni di ordine superiore al secondo sono rare, mentre esistono reazioni di **ordine zero** in cui la velocità è indipendente dalla concentrazione del reagente.

Nelle reazioni di **primo ordine** la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente.

Nelle reazioni di **secondo ordine** la velocità è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione del reagente, cosicché decresce nel tempo meno rapidamente.



Se si hanno più reagenti:



$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

Gli esponenti  $n$  ed  $m$  sono numeri sperimentali e **non** corrispondono ai coefficienti stechiometrici dei reagenti.

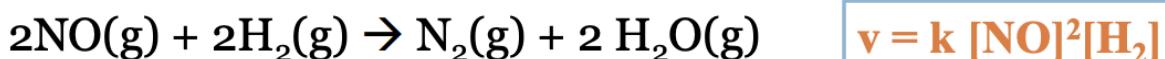
$n$  e  $m$  sono gli ordini di reazione rispetto ad A e B, rispettivamente.

$n + m = \text{ordine totale di reazione}$

L'unità di  $k$  dipende dell'ordine totale di reazione:

se tutte le concentrazioni sono in mol/L e se l'ordine totale è  $p$  allora

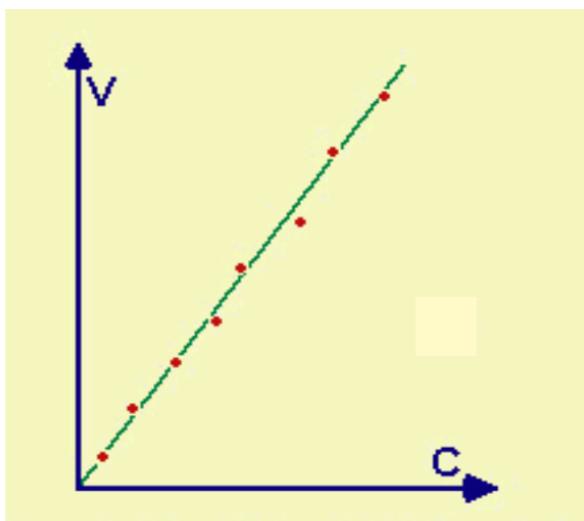
l'unità di misura di  $k$  è  $\text{mol}^{-(p-1)} \text{L}^{p-1} \text{s}^{-1}$



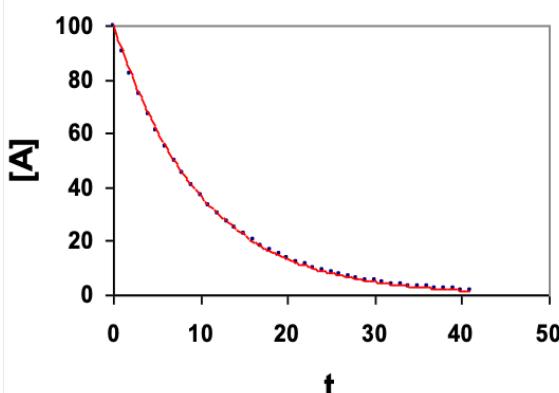
**NB:** Come si può capire dagli esempi, non è detto che l'**ordine di reazione** coincida con il coefficiente stechiometrico.

## Cinetiche di primo ordine

Se  $v$  aumenta proporzionalmente al crescere di  $[A]$  si dice che la reazione è del **primo ordine** rispetto a X;  $v = k [A]^1$  (l'esponente **1** in genere si omette)  
La  $k$  ha le dimensioni di  $\text{sec}^{-1}$



I punti rappresentano dati ottenuti sperimentalmente, misurando la velocità  $v$  a differenti concentrazioni  $C$  di partenza del reagente  $A$ ; la  $k$  è data dalla pendenza della retta che si ottiene ottimizzando (generalmente col metodo dei minimi quadrati) la retta individuata dai punti sperimentali; punti non giacciono tutti esattamente sulla retta dato che sono soggetti a **errori sperimentali**.



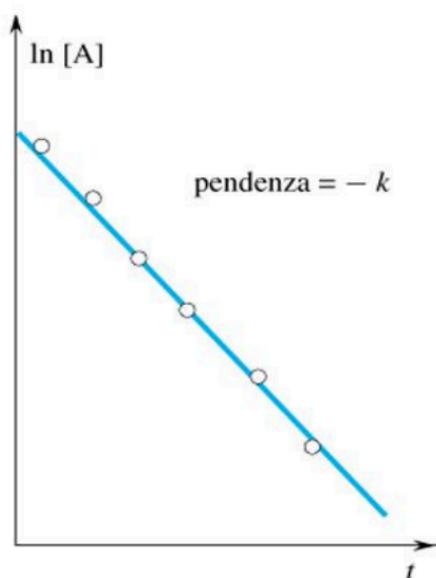
Sempre in una reazione di **1° ordine**, la variazione della concentrazione del reagente  $[A]$  nel tempo  $t$  segue una funzione **logaritmica**

$$\ln [A]/[A]_0 = -k (t)$$

Linearizzando la funzione (*si considera  $\ln[A]$  invece di  $[A]$* ) avremo:

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

Calcolando i **logaritmi delle concentrazioni** misurate a **tempi definiti** e riportando in diagramma le coppie di valori.  
Se i punti stanno su una retta, allora la reazione è del **1° ordine**.



## Cinetiche di secondo ordine

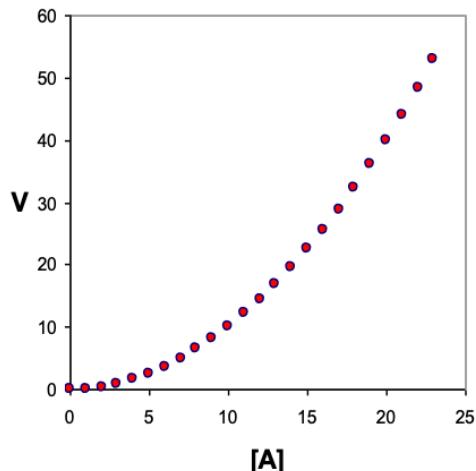
2 casi



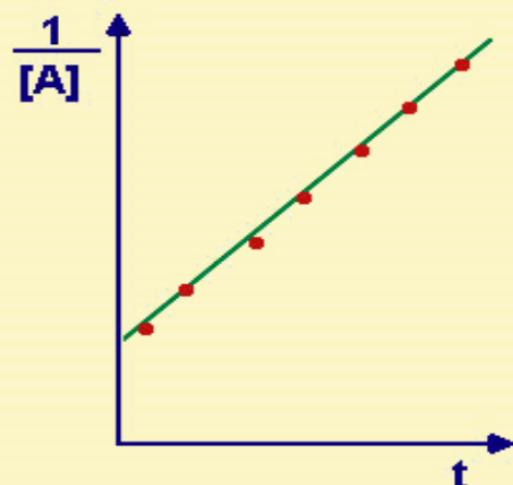
$$v = k [A]^2$$



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



$$\kappa = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$



Considerando la  $[A]$  contro il tempo  $t$ , la funzione linearizzata è

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Calcolando l'inverso delle **concentrazioni** misurate a **tempi definiti** e riportando in diagramma le coppie di valori.

Se i punti stanno su una retta, allora la reazione è del **2° ordine**.

## Leggi cinematiche integrate

$$[R] = c$$

Reazione di **ordine zero**:

$$\begin{aligned} v &= k \\ \frac{dc}{dt} &= -k \quad dc = -k dt \quad \text{a T costante } k \text{ è costante} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{c^0}^c dc &= -k \int_0^t dt \\ c &= c^0 - kt \end{aligned}$$

Reazione di **primo ordine**:

$$\begin{aligned} v &= k \cdot c \\ \frac{dc}{dt} &= -kc \quad \frac{dc}{c} = -k dt \quad \text{a T costante } k \text{ è costante} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{c^0}^c \frac{dc}{c} &= -k \int_0^t dt \quad lnc = lnc^0 - kt \\ c &= c^0 e^{-kt} \end{aligned}$$



16

$$[R] = c$$

Reazione di **secondo ordine**:

$$\begin{aligned} v &= kc^2 \\ \frac{dc}{dt} &= -kc^2 \quad \frac{dc}{c^2} = -k dt \quad \text{a T costante } k \text{ è costante} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{c^0}^c \frac{dc}{c^2} &= -k \int_0^t dt \\ \frac{1}{c} &= \frac{1}{c^0} + kt \end{aligned}$$

**L'equazione di Arrhenius** è la relazione matematica che mette in relazione velocità di reazione e temperatura:

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

$k$  = costante cinetica specifica

$T$  = temperatura assoluta

$E_a$  = energia di attivazione

A = fattore pre-esponenziale o

fattore di frequenza

R = costante universale dei gas



Svante August Arrhenius  
chimico e fisico svedese  
(1859 – 1927)



## Effetto della Temperatura

