



UNIVERSITÀ
degli STUDI
di CATANIA

Dipartimento
di Fisica
e Astronomia
"Ettore Majorana"



CHIMICA NINO

A CURA DI S. ARENA & V. FAVITTA

ANNO 2023

Indice

1 Composizione materia e reazioni chimiche	13
1.1 Prime nozioni base	13
1.1.1 Elementi e composti	13
1.1.2 L'equazione chimica	14
1.1.3 Peso atomico e moli	14
1.2 Nomenclatura	16
1.2.1 Primo gruppo	16
1.2.2 Secondo gruppo	16
1.2.3 Terzo gruppo	17
1.2.4 Quarto gruppo	18
1.2.5 Quinto gruppo	18
1.2.6 Elementi di transizione	19
1.3 Differenza tra acido e base	21
1.4 Base (o dovrei dire idrossido perché si)	21
1.4.1 Primo gruppo	21
1.4.2 Secondo gruppo	21
1.4.3 Terzo gruppo	22
1.5 Ossido acido (o dovrei dire anidride)	22
1.5.1 Boro	22
1.5.2 Carbonio	22
1.5.3 Azoto	22
1.5.4 Sesto gruppo	23
1.5.5 Anidridi avide d'acqua	24
1.5.6 Acidi ottenuti per condensazione	24
1.6 Idracidi (no ossigeno)	25
1.7 Reazioni di salificazione	25
1.7.1 Basi e idracidi	25
1.7.2 Basi e ossiacidi	26
1.7.3 Sali insolubili in acqua	31
1.7.4 Sali acidi	31
1.7.5 Sali basici	33
1.7.6 Sali acidi che non possono esistere	33
1.7.7 Altri modi per ottenere sali	34
1.8 Reazioni varie	35
1.8.1 Reazioni di precipitazione	35
1.8.2 Reazioni di sintesi	35
1.8.3 Reazioni di decomposizione	36

1.9	Ossidорiduzioni	36
1.9.1	Definizioni preliminari	36
1.9.2	Come calcolare il numero di ossidazione?	38
1.9.3	Bilanciamento redox	39
2	Teoria atomica	46
2.1	Idee bizzarre di fisici bizzarri	46
2.1.1	Dubbi esistenziali	46
2.1.2	Onde elettromagnetiche	46
2.1.3	La luce: onda o corpuscolo?	46
2.1.4	Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)	47
2.1.5	Esperimento di Young (1801)	47
2.1.6	Conseguenze della luce come onda	47
2.1.7	Quantizzazione: equazione di Planck	48
2.1.8	Effetto fotoelettrico	49
2.1.9	Spettro di emissione	50
2.1.10	Esperimento di Rutherford	50
2.1.11	L'atomo di Bohr (modello ragionevole)	51
2.1.12	Problemi insiti nel modello atomico di Bohr	52
2.2	L'equazione di Schrödinger	53
2.2.1	L'ipotesi di De Broglie	53
2.2.2	L'esperimento di Davisson e Germer	53
2.2.3	Finalmente sta benedetta equazione	54
2.2.4	I numeri quantici	55
2.2.5	Il simbolismo degli orbitali	57
2.2.6	Il principio di indeterminazione di Heisenberg	57
2.2.7	Le simmetrie degli orbitali	58
2.2.8	Parte radiale e parte angolare	59
2.2.9	La densità di probabilità radiale	60
2.2.10	Forma degli orbitali	62
2.2.11	L'influenza della carica nucleare	63
2.2.12	Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno	63
2.2.13	La carica efficace	64
2.2.14	Notazione per la funzione d'onda	66
2.2.15	Alcune configurazioni elettroniche (perlopiù elementi di transizione)	67
2.3	Proprietà periodiche	68
2.3.1	Raggio atomico	68
2.3.2	Raggio degli ioni	69
2.3.3	Potenziale di ionizzazione	70
2.3.4	Affinità elettronica	73
2.3.5	Excursus: perché il fosforo presenta un'eccezione e l'azoto no? .	76
2.3.6	Energia di legame	77
2.3.7	Scala di elettronegatività di Pauling	78

3 Il legame chimico	79
3.1 Il formalismo di Lewis	79
3.1.1 Rappresentazione grafica	79
3.1.2 Eccezioni alla regola dell'ottetto	81
3.1.3 Criteri per scrivere le strutture di Lewis	82
3.1.4 Esempi	83
3.1.5 Il concetto di risonanza	92
3.1.6 Esempi di ordine di legame (B.O.)	96
3.1.7 Gusci di valenza espansa	98
3.2 Geometrie molecolari	100
3.2.1 Lo stato di promozione del carbonio	100
3.2.2 L'ibridizzazione sp^3	100
3.2.3 Ibridizzazione sp^2	102
3.2.4 Ibridizzazione sp	105
3.3 La teoria V.S.E.P.R.	107
3.3.1 Coppie singole e coppie di legame	107
3.3.2 Geometrie tetraedriche	107
3.3.3 Molecole planari	109
3.3.4 Molecole lineari	109
3.3.5 Molecole con 5 coppie di elettroni	109
3.3.6 Molecole con 6 coppie di elettroni	111
3.4 Modelli di legame	112
3.4.1 Il legame polare	113
3.4.2 Il legame metallico	113
3.4.3 Esempi vari	114
3.5 Il legame ionico	119
3.5.1 Considerazioni energetiche nella formazione di un legame ionico	119
3.5.2 Differenze tra composti molecolari e composti ionici	122
3.5.3 Proprietà fisiche dei composti ionici	123
3.6 Il legame covalente	124
3.6.1 La formazione del legame covalente	124
3.6.2 Gli orbitali molecolari	126
3.6.3 Orbitali molecolari leganti ed antileganti σ	130
3.6.4 L'ordine di legame (O.L.)	131
3.6.5 Orbitali molecolari leganti ed antileganti π	135
3.6.6 L'anomalia di B, C, N	137
3.6.7 Molecole eteronucleari	144
3.6.8 Energie di legame	152
3.6.9 Proprietà fisiche dei composti covalenti	153
4 Elementi di termodinamica	155
4.1 Stato gassoso	155
4.1.1 Gas ideali	155
4.1.2 Significato molecolare della pressione	155
4.1.3 Significato molecolare della temperatura	156
4.1.4 Legge di Boyle	156
4.1.5 Legge di Charles (Gay-Lussac)	157

4.1.6	Legge di Gay-Lussac	157
4.1.7	Legge di Dalton delle pressioni parziali	158
4.1.8	Legge dei volumi molari e di Avogadro	158
4.1.9	Equazione di stato	159
4.1.10	Determinazione dei pesi molecolari	160
4.1.11	Gas reali	160
4.1.12	Gas e vapori	162
4.2	Stato liquido e cambiamenti di stato	163
4.2.1	La tensione di vapore	163
4.2.2	La temperatura di ebollizione	164
5	Soluzioni acquose	167
5.1	Soluzioni a due componenti	167
5.1.1	Alcune distinzioni e primi esempi	167
5.1.2	Energie in gioco	170
5.2	La concentrazione	171
5.2.1	Modi di esprimere la concentrazione	171
5.3	La legge di Raoult	176
5.3.1	Soluzioni ideali	176
5.3.2	Processo di solubilizzazione endotermico	179
5.3.3	Processo di solubilizzazione esotermico	179
5.4	Distillazione	180
5.4.1	Distillazione a pressione costante di soluzioni ideali	180
5.4.2	Distillazione di soluzioni reali	181
5.5	Proprietà colligative	184
5.5.1	Temperatura di ebollizione (ebullioscopia)	184
5.5.2	Temperatura di congelamento (crioscopia)	186
5.5.3	Osmosi e pressione osmotica	187
5.5.4	In sintesi: proprietà colligative	191
5.6	Diagramma di stato o fase	193
5.6.1	Diagramma di fase per singole specie chimiche	193
5.6.2	Diagramma di fase per soluzioni	195
5.7	Solubilità	198
5.7.1	La legge di Henry	198
5.8	Forze intermolecolari	200
5.8.1	Forze ione-ione	200
5.8.2	Forze ione-dipolo	200
5.8.3	Forze dipolo-dipolo	200
5.8.4	Forze ione-dipolo indotto o dipolo-dipolo indotto	201
5.8.5	La viscosità	202
5.9	Tensione superficiale	202
6	L'equilibrio chimico	204
6.1	Equilibrio chimico omogeneo	204
6.1.1	La costante di equilibrio	204
6.1.2	La legge delle masse	206
6.1.3	Relazione tra k_p e k_c	208

6.2 Fattori che influenzano l'equilibrio	209
6.2.1 Influenza della pressione	209
6.2.2 Influenza della temperatura	210
6.2.3 Produzione dell'ammoniaca	213
7 Acidi e basi	215
7.1 Definizioni	215
7.1.1 Definizione di Arrhenius (1887)	215
7.1.2 Definizione di Brönsted-Lowry (1923)	216
7.1.3 Definizione di Lewis (1923)	217
7.2 Coppie coniugate acido-base	218
7.2.1 Ioni complessi in soluzione acquosa	218
7.2.2 Lo ione idronio H_3O^+	219
7.2.3 Acidi e basi	220
7.2.4 Anfoliti	221
7.3 Reazioni acido-base	224
7.3.1 Esempi	224
7.3.2 Sistemi acido-base secondo Brönsted	225
7.3.3 Forza degli acidi e delle basi	227
7.3.4 Autodissociazione dell'acqua	229
7.3.5 Il pH	229
7.3.6 Perché nel calcolo delle costanti di equilibrio non compare la concentrazione dell'acqua?	233
7.4 Titolazioni	234
7.4.1 Titolazione acido forte-base forte	234
7.4.2 Acidi deboli	242
7.4.3 Basi deboli	244
7.4.4 Reazioni di idrolisi	245
7.4.5 Soluzioni tampone	249
7.4.6 Riepilogo	257
7.4.7 Indicatori	259
7.4.8 Solubilità	260
8 Elettrochimica	261
8.1 Celle galvaniche	261
8.1.1 Misura della d.d.p. (pila di Daniell)	263
8.2 Elettrodi	267
8.2.1 Elettrodo di prima specie	267
8.2.2 Elettrodo di seconda specie	267
8.2.3 Elettrodo di terza specie	267
8.2.4 Elettrodo normale standard ad idrogeno	268
8.2.5 Elettrodo a calomelano saturo	270
8.2.6 Elettrodo d'argento	271
8.2.7 Elettrodo al chinidrone	272
8.2.8 Pile chimiche (schematismo)	275
8.2.9 Reazioni di disproporzione $E(A/A_{rid}) > E(A_{ox}/A)$	276
8.2.10 Pile di concentrazione	278

8.2.11 Determinazione del pH di una soluzione	279
8.3 Elettrolisi	280
8.3.1 Celle elettrolitiche	280
8.3.2 Elettrolisi di sali fusi	282
8.3.3 Elettrolisi dell'acqua	283
8.3.4 Accumulatore al piombo (batteria automobile)	284
8.3.5 Leggi di Faraday	285
A Esercizi	287
A.1 Reazioni	287
A.1.1 Reazioni di combustione	287
A.1.2 Reazioni varie	293
A.2 Ossidoriduzioni	304
A.3 Gas e soluzioni	326
A.4 Calcolo pH	342
A.5 Elettrochimica	359

Introduzione

Con la seguente opera gli autori si sono proposti di trascrivere, in maniera quanto più affidabile, le lezioni del corso di chimica per il Cdl in Fisica in formato L^AT_EX. Pertanto l'ordine degli argomenti affrontati è stato mantenuto quasi del tutto fedelmente, tranne che per il paragrafo 3.5.3, il quale è stato spostato per coerenza negli argomenti trattati: opinione nostra è, infatti, che alcuni argomenti risultino non molto chiari ad una prima lettura, in quanto si adoperano concetti che vengono sì spiegati esaustivamente, ma solo in un secondo momento.

Questo testo, pertanto, potrebbe richiedere più di una lettura prima di riuscire ad avere una padronanza dei concetti. Ciò ovviamente non implica affatto che sia sufficiente ad affrontare la materia, in quanto non potrà mai sostituire le lezioni tenute dal professore, nonché i libri di testo, ma può di certo rappresentare un punto di inizio per lo studio di tale materia, che è stata e continua ad essere troppo spesso all'interno di tale corso un ostacolo per gli studenti.

Mettendo da parte le avvertenze, speriamo che il frutto di mesi e mesi di lavoro possa essere utile a quante più persone possibili. L'idea di scrivere suddetti appunti fu infatti concepita nel momento in cui ci trovammo a dover preparare la materia, in modo tale che chiunque sarebbe venuto dopo di noi ne avrebbe potuto usufruire. Sì, sappiamo che affidare tutto questo alla comunità ha i suoi rischi (e.g. appropriazione indebita), eppure noi speriamo che ci sia rispetto per il tempo e le energie che abbiamo impiegato. Sarò infine lieto di accogliere correzioni al seguente indirizzo: santoarena1612@gmail.com. È chiaro che potremo fare modifiche, per cui per la versione più aggiornata potete usare il seguente link:

<https://github.com/ValeForce/chimica/raw/master/main.pdf>

Capitolo 1

Composizione materia e reazioni chimiche

1.1 Prime nozioni base

1.1.1 Elementi e composti

La tavola periodica fu iniziata da Mendeleev, il quale raggruppò gli elementi aventi relazioni simili. Oggi sappiamo che essa è ordinata per numero atomico crescente. È formata da linee verticali dette gruppi e linee orizzontali dette periodi.

Elemento: è una sostanza costituita da un solo tipo di atomi.

Atomo: la più piccola parte dell'elemento che conserva tutte le caratteristiche chimiche dell'elemento stesso.

Composto: Sostanza formata da due o più atomi legati chimicamente.

$A + B \longrightarrow AB$ composto

$A + A \longrightarrow A_2$ forma molecolare di A



Inoltre lo stesso elemento può presentare una forma microscopica diversa, cioè i vari atomi possono combinarsi in modo diverso per dare luogo a composti diversi. In questo caso si parla di **allotropi**. Ne sono un esempio la grafite, formata da strati di atomi di carbonio che si collegano ad altri tre, formando un foglio di anelli esagonali, e il diamante, formato da anelli esagonali di carbonio non disposti su un piano. Esse sono due forme allotropiche del carbonio.

1.1.2 L'equazione chimica

L'equazione chimica rappresenta le trasformazioni che le sostanze subiscono. A sinistra si pongono i **reagenti**, a destra i **prodotti**. La freccia indica il verso della trasformazione.

Tre sono le leggi fondamentali che regolano l'andamento delle reazioni chimiche:

1. **Legge della conservazione della massa:** durante le reazioni chimiche la quantità di massa è invariabile.
2. **Legge dell'invarietà delle sostanze elementari:** non si può trasformare un elemento in un altro A → B MAI.
3. **Legge delle proporzioni definite:** ogni composto ha una composizione costante, cioè contiene sempre gli stessi elementi secondo rapporti definiti e costanti, caratteristici del composto.

1.1.3 Peso atomico e moli

Numero atomico (Z): numero di protoni di un atomo.

Numero di massa (A): somma dei numeri di protoni e neutroni di un atomo.

Isotopi: atomi con lo stesso numero atomico ma diverso numero di massa (stesso numero di protoni ma diverso numero di neutroni).

La **massa atomica** M (\neq dal numero di massa A) è la massa di un dato atomo. La massa atomica assoluta viene espressa in chilogrammi: l'ordine di grandezza dei valori è $10^{-25} - 10^{-27} \text{ kg}$. Per ovviare alla scomodità di avere nei calcoli numeri così piccoli, si è convenuto di esprimere la massa atomica in rapporto alla massa atomica assoluta di 1/12 dell'atomo ^{12}C , il cui valore è adottato nel SI come unità di massa atomica (**uma**): sperimentalmente equivale a $1.66053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. (Quindi 1 uma ~ massa di un protone ~ massa di un neutrone) La **massa atomica relativa** (o **peso atomico**) vale:

$$m_{rel} = \frac{m_{ass}}{1u} = \frac{m_{ass}}{1.66053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

La massa atomica relativa (adimensionale) è legata al numero di nucleoni presenti nell'atomo.

Il numero di atomi presenti in 12 grammi esatti di ^{12}C è pari a $6.02214076 \cdot 10^{23}$ (costante di Avogadro [mol^{-1}]).

Protoni e neutroni hanno massa leggermente diversa (differenza 2 per mille). La massa assoluta degli atomi è leggermente inferiore alla somma delle masse delle particelle che li compongono perché parte della massa delle particelle che costituiscono il nucleo è stata trasformata in energia di legame dei nucleoni (difetto di massa). La massa degli elettroni incide poco perché è pari a 1/1836 quella del protone.

La massa assoluta si può calcolare solo effettuando una misura, ad esempio con lo **spettrometro di massa**. Il campione vaporizzato da analizzare è introdotto nella camera di ionizzazione in cui gli elettroni strappano elettroni dagli atomi del campione che poi vengono accelerati da ddp ed infine un campo magnetico li fa curvare con raggio di curvatura proporzionale a massa/carica.

Analogamente si definisce anche la **massa molecolare relativa** (o **peso molecolare**). Per esempio, se avessimo un composto di formula A_2BC_3 , il suo peso molecolare sarebbe dato da:

$$p.m. = 2 \cdot p.a.(A) + p.a.(B) + 3 \cdot p.a.(C)$$

Anche piccolissime quantità di sostanze contengono un gran numero di atomi. Sono state concepite delle unità per esprimere numeri di tali ordini di grandezza e per avere quantità con le quali poter lavorare agevolmente in laboratorio.

Grammo atomo = massa in grammi eguale al peso atomico (o massa atomica relativa)

Grammo molecola = massa in grammi eguale al peso molecolare (massa molecolare relativa)

Grammo atomo o Grammo molecola = mole (\leftarrow sono inutili)

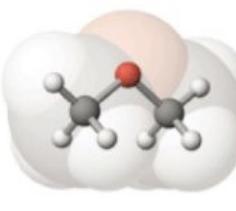
Riassunto: Una mole di qualcosa contiene un numero di grammi pari alla massa atomica/molecolare relativa di quel qualcosa (molecola, atomo, ione). Una mole di ossigeno pesa 16 grammi (l'ossigeno ha massa atomica relativa = 16). Ah e alla fine grammo atomo e grammo molecola non servono a niente visto che si usano le mole oggi.

Una mole di oggetti contiene un numero di oggetti uguale a quello degli atomi di carbonio presenti in 12 g esatti di ^{12}C . = n. di Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).

Il numero di moli di un composto/elemento vale

$$n = \frac{\text{grammi di composto/elemento}}{\text{massa atomica/molecolare relativa}}$$

Le formule chimiche ci dicono quali elementi sono presenti nei composti e quale è il rapporto tra essi. Ma non ci dice come sono disposti nello spazio, per questo esistono le formule di struttura che mostrano i legami.

NOME	FORMULA MOLECOLARE	FORMULA ESTESA	FORMULA DI STRUTTURA	MODELLO MOLECOLARE
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	<pre> H H H-C-C-O-H H H </pre>	
Etere dimetilico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	CH_3OCH_3	<pre> H H H-C-O-C-H H H </pre>	

1.2 Nomenclatura

Con ossigeno si intende O₂.

ossido = composto tra un elemento ed ossigeno

ossido acido = composto tra non metallo ed ossigeno = anidride

ossido basico = composto tra metallo ed ossigeno = ossido

ossido acido + acqua = acido (ossiacido)

ossido basico + acqua = base (idrossido)

base + acido = sale (neutralizzazione)

Esempi:



Infine c'è l'ossido anfotero che può essere base o acido:



Nelle reazioni che seguono, il ragionamento è il seguente: consideriamo un elemento A, che ha valenza n, e lo facciamo reagire con O₂. A destra della reazione, come pedice di A metteremo il 2 dell'ossigeno e come pedice di O la valenza n di A;



Questa reazione ci dice che n atomi di ossigeno reagiscono con 2 atomi di A. Tuttavia la reazione non è bilanciata, cioè non ci sono lo stesso numeri atomi sia a destra che a sinistra. Per bilanciare mettiamo il pedice n dell'ossigeno a destra come coefficiente dell'ossigeno a sinistra, mentre il pedice 2 dell'elemento A a destra lo moltiplichiamo per 2 (il motivo è che a sinistra abbiamo la specie O₂, per cui serve un numero doppio di atomi) e lo mettiamo come coefficiente di A a sinistra e moltiplichiamo per 2 il prodotto ottenuto:



1.2.1 Primo gruppo

I metalli del primo gruppo hanno un elettrone esterno che cedono:



La massa non è scomparsa, l'equazione bilanciata è così:



Uguale con sodio, potassio e altri elementi del primo gruppo!

1.2.2 Secondo gruppo

Questi hanno due elettroni di valenza.



Bilanciamento:



1.2.3 Terzo gruppo

Tre elettroni di valenza.



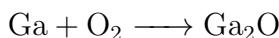
Bilanciamento:



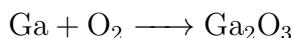
Nota Gallio, indio e tallio hanno valenza 1 o valenza 3. La loro configurazione elettronica infatti ha due elettroni nell's e uno nel p, quindi o gliene strappiamo uno (quello del p) o tutti e tre.

11	1		
ns	np		

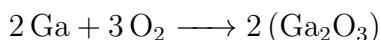
Attenzione che se è 4s o 5s ecc dipende all'elemento (per gallio è 4s/4p).



Bilancio:



Bilancio:



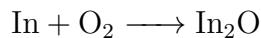
Sono entrambe possibili: nella prima il gallio valenza 1 e nella seconda ha valenza 3. Si distinguono in base all'abbondanza di ossigeno: più ce n'è, maggiore è la valenza, cioè se c'è O₃ allora la valenza è più alta.

Si usano i suffissi **-oso** per la valenza minore e **-ico** per la valenza maggiore.

Ga₂O ossido gallico

Ga₂O₃ ossido gallico

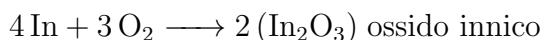
Innio



Bilancio



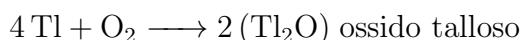
Bilancio



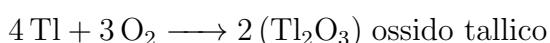
Tallio



Bilancio



Bilancio



1.2.4 Quarto gruppo

Possono avere sia valenza 2 che valenza 4.



Silicio



Germanio



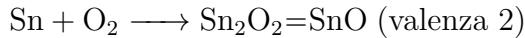
Bilancio



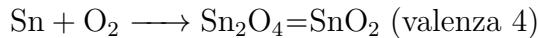
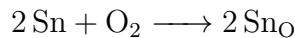
Bilancio



Stagno



Bilancio



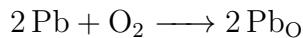
Bilancio



Piombo



Bilancio

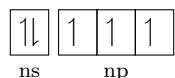


Bilancio



1.2.5 Quinto gruppo

Valenza 3 o 5 (3 elettroni spaiati nel p).



Se la valenza è 3 viene coinvolto solo il livello p, se è 5 anche quello s
Bismuto



Bilancio



Bilancio



1.2.6 Elementi di transizione

DEF Elemento di transizione

Hanno orbitali d parzialmente occupati. Per questo motivo lo zinco non è considerato tale.

Scandio(valenza 3)



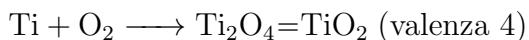
Bilancio



Titanio



Bilancio



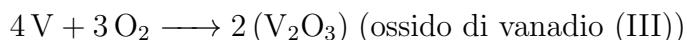
È già bilanciata



Vanadio



Bilancio



Bilancio



Il cromo ha molte valenze, le più importanti sono 3 e 6.



Bilancio:



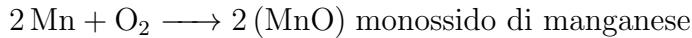
Bilancio:



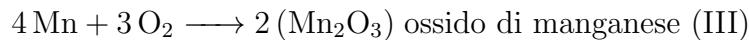
Manganese:



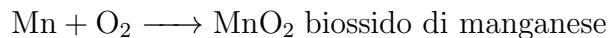
Bilancio



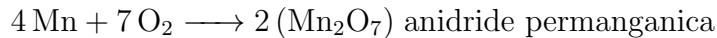
Bilancio



È già bilanciata



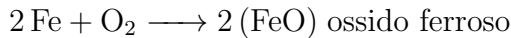
Bilancio



Ferro



Bilancio



Bilancio



Esiste poi l'ossido misto di ferro Fe_3O_4 , dato dalla somma algebrica di una molecola di FeO più una di Fe_2O_3 , per cui due ferri saranno trivalenti e uno bivalente:



Cobalto

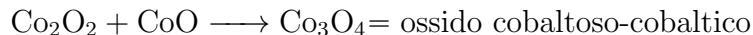


Bilancio

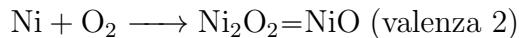


Bilancio





Nichel



Bilancio



Rame



Bilancio



Bilancio



1.3 Differenza tra acido e base

In generale ossido/anidride + acqua: $\text{AO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}(\text{OH})_2$ Nella molecola vi sono due tipi di legami: A–O e O–H. Dipenderà dalla polarità relativa di questi due legami se trattasi di acido o di base. In acqua si romperà il legame più polare ed il composto si dissocerà in ioni diversi.

Se il legame A–O è meno polare del legame O–H, quest'ultimo in soluzione acquosa tenderà ad rompersi più facilmente, generando un acido ($\text{AO}_2^- + 2 \text{H}^+$), ed allora la molecola va scritta come segue: H_2AO_2 .

Se il legame A–O è più polare del legame O–H, sarà esso che in soluzione acquosa tenderà a rompersi più facilmente, generando quindi una base ($\text{A}^{2+} + 2 \text{OH}^-$), conservando l'integrità del gruppo OH, ed allora il composto va scritto come: $\text{A}(\text{OH})_2$.

1.4 Base (o dovrei dire idrossido perché sì)

1.4.1 Primo gruppo

Idratiamo l'ossido di litio e otteniamo idrossido di litio (non si può dire base di litio perché boh pd):



Tip: Tanti gruppi OH quando è la valenza del metallo (in questo caso uno). Bilanciamo:



1.4.2 Secondo gruppo



Già bilanciata.

1.4.3 Terzo gruppo



Bilanciamo:



Transizione (IIIB ecc gruppi B)



1.5 Ossido acido (o dovrei dire anidride)

1.5.1 Boro



Bilancio



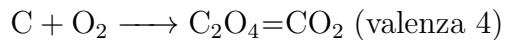
1.5.2 Carbonio



Bilancio



Idratiamo



È già bilanciata



idratiamo:



1.5.3 Azoto

In natura si trova in forma molecolare N_2



Bilancio



Idratiamo





Bilancio



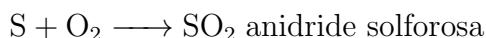
idratiamo:



1.5.4 Sesto gruppo



È già bilanciata



Idratiamo



Bilancio



idratiamo:



Settimo gruppo

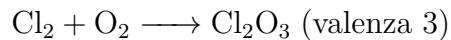
Il cloro ha valenza 1, 3, 5, 7. In natura si trova nella forma molecolare Cl_2



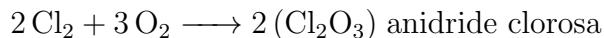
Bilancio



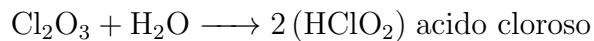
Idratiamo:



Bilancio



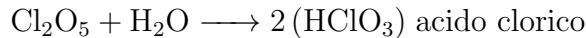
Idratiamo:



Bilancio



Idratiamo:



Bilancio



Idratiamo:

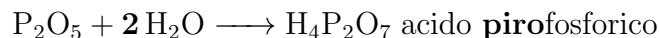


1.5.5 Anidridi avide d'acqua

Assorbono la quantità massima di molecole d'acqua, cioè 3.

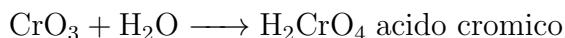


(prende tanta acqua sufficiente per un orto, cioè 3 molecole il massimo)



1.5.6 Acidi ottenuti per condensazione

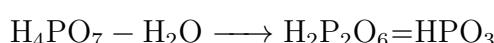
Alcuni acidi si ottengono condensando due molecole di acido, cioè sottraendo ad esse una molecola d'acqua



I due acidi di cromo hanno la stessa “valenza” (VI).

I due acidi di manganese hanno “valenza” diversa (VI e VII).

Anche gli acidi del fosforo possono essere ottenuti per condensazione:



1.6 Idracidi (no ossigeno)

Sono acidi nati da reazioni tra idrogeno ed alogeni (elementi del settimo gruppo) e niente ossigeno.

HF acido fluoridrico

HCl acido cloridrico

HBr acido bromidrico

HI acido iodidrico

H_2S acido solfidrico¹

HCN ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) acido cianidrico

HCNS ($\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$) acido tiocianidrico

Qui gli alogeni hanno numero di ossidazione -1, -2 (negativi). I sali ottenuti dagli idracidi hanno suffisso **-uro**. Ad esempio cloruro, fluoruro ecc...

1.7 Reazioni di salificazione

Reazione che porta alla formazione di un sale, il quale si può pensare come un acido in cui gli atomi di idrogeno sono sostituiti da metalli.

Nota tutte le reazioni considerate a seguire avvengono in acqua, cioè i composti che reagiscono sono immersi in acqua.

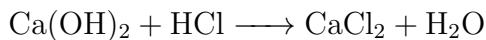
1.7.1 Basi e idracidi



idrossido di sodio + acido cloridrico \longrightarrow cloruro di sodio + acqua



In queste reazioni, se il sale che si forma è solubile in acqua, l'unica vera reazione che avviene è quella di formazione dell'acqua, cioè H^+ e OH^- si associano.



Il metallo prende il posto dell'idrogeno e ne prende il suo pedice (in questi primi esempi è 1, dopo sarà >1) e il suo stato di ossidazione diventa il pedice dell'alogeno.

Bilancio



idrossido di calcio + acido cloridrico \longrightarrow cloruro di calcio + acqua



¹Ci sono due atomi di idrogeno perché lo zolfo ha stato di ossidazione -2.

Bilancio



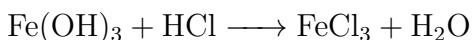
idrossido di alluminio + acido cloridrico \longrightarrow cloruro di alluminio + acqua



Bilancio



idrossido ferroso + acido cloridrico \longrightarrow cloruro ferroso + acqua



Bilancio



idrossido ferrico + acido cloridrico \longrightarrow cloruro ferrico + acqua

La regola per bilanciare è la seguente: si parte dal pedice dell'alogeno a destra e si moltiplica la molecola che a sinistra lo contiene per questo numero, analogamente si fa per il metallo. A questo punto per capire quante molecole d'acqua ci sono basta contare il numero di ioni OH^- e H^+ .

In quest'ultimo caso il cloro ha pedice 3 a destra, per cui moltiplico l' HCl che lo contiene a sinistra per 3. Se adesso contiamo gli ioni, abbiamo 3 ioni OH^- dall'idrossido e 3 ioni H^+ dall'acido, che insieme danno luogo a 3 molecole di acqua.

1.7.2 Basi e ossiacidi



È già bilanciata

idrossido sodio + acido nitrico \longrightarrow nitrato di sodio + acqua

Anche qui il metallo prende il posto dell'idrogeno, e la sua valenza diventa il pedice di quello che resta dell'ossiacido. In questo caso il sodio ha valenza 1, quindi avremmo dovuto scrivere $(\text{NO}_3)_1$. Per quanto riguarda l' HNO_3 , esso è un acido monoprotico, cioè un acido avente un solo protone (uno ione H^+) da poter scambiare.



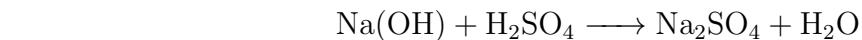
Bilancio



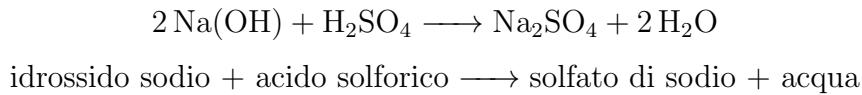
idrossido calcio + acido nitrico \longrightarrow nitrato di calcio + acqua



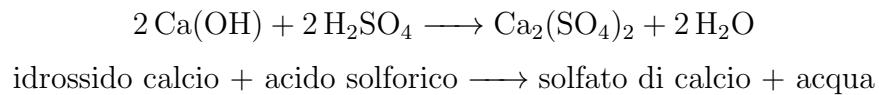
Bilancio



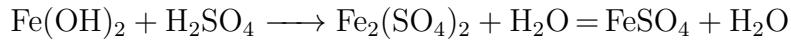
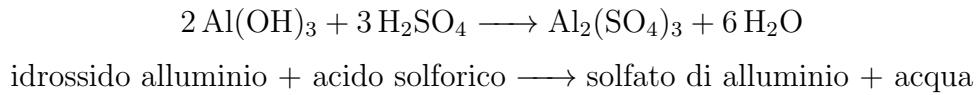
Bilancio



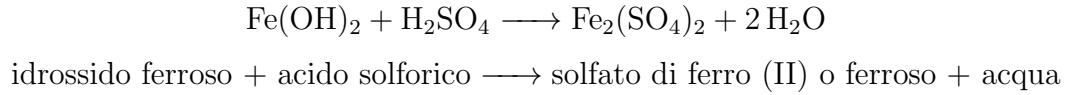
Bilancio



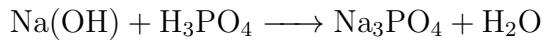
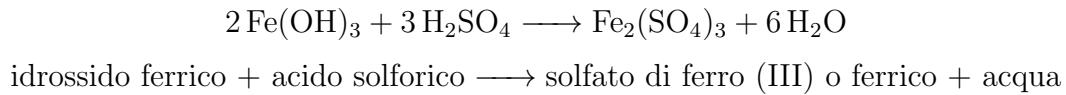
Bilancio



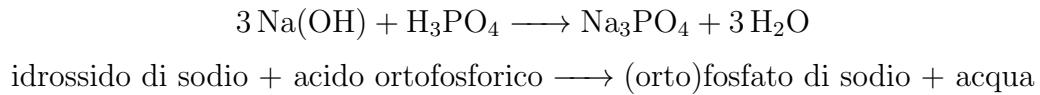
Bilancio



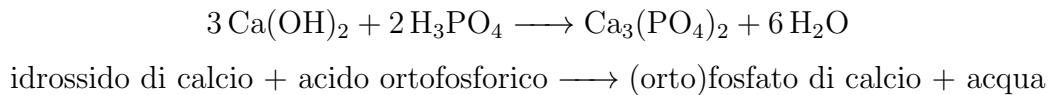
Bilancio



Bilancio



Bilancio





È già bilanciata



idrossido di alluminio + acido ortofosforico \longrightarrow fosfato di alluminio + acqua

In queste reazioni bisogna stare attenti al nome dell'acido che stiamo usando, ad esempio con lo zolfo abbiamo sia acido solforoso H_2SO_3 che deriva dall'anidride solforosa SO_2 dove lo zolfo ha valenza 4, sia acido solforico H_2SO_4 che deriva dall'anidride solforica SO_3 dove lo zolfo ha valenza 6. Se in una reazione usiamo il primo, il sale che si forma si chiama solfito, se si usa il secondo il sale si chiama solfato. Nel caso generale, in cui si possono avere anche 4 valenze per la stessa specie, useremo in ordine crescente di valenza la seguente nomenclatura:

ipo-...-oso diventa **ipo-...-ito**
-oso diventa **-ito**
-ico diventa **-ato**
per-...-ico diventa **per-...-ato**



Bilancio



idrossido di alluminio + acido solforoso \longrightarrow solfito di alluminio + acqua



È già bilanciata



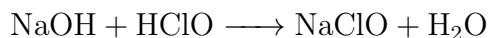
idrossido ferroso + acido solforoso \longrightarrow solfito ferroso + acqua



Bilancio

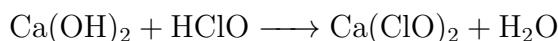


idrossido ferrico + acido solforoso \longrightarrow solfito ferrico + acqua



idrossido di sodio + acido ipocloroso \longrightarrow ipoclorito di sodio + acqua

È già bilanciata.



Bilancio



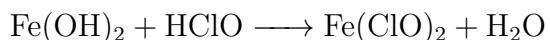
idrossido di calcio + acido ipocloroso \longrightarrow ipoclorito di calcio + acqua



Bilancio



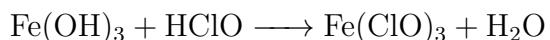
idrossido di alluminio + acido ipocloroso \longrightarrow ipoclorito di alluminio + acqua



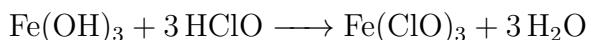
Bilancio



idrossido ferroso + acido ipocloroso \longrightarrow ipoclorito ferroso + acqua



Bilancio



idrossido ferrico + acido ipocloroso \longrightarrow ipoclorito ferrico + acqua

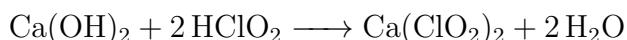


idrossido di sodio + acido cloroso \longrightarrow clorito di sodio + acqua

È già bilanciata.



Bilancio



idrossido di calcio + acido cloroso \longrightarrow clorito di calcio + acqua



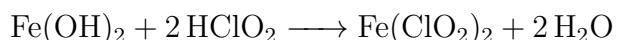
Bilancio



idrossido di alluminio + acido cloroso \longrightarrow clorito di alluminio + acqua



Bilancio



idrossido ferroso + acido cloroso \longrightarrow clorito ferroso + acqua



Bilancio



idrossido ferrico + acido cloroso \longrightarrow clorito ferrico + acqua



idrossido di sodio + acido clorico \longrightarrow clorato di sodio + acqua

È già bilanciata.



Bilancio



idrossido di calcio + acido clorico \longrightarrow clorato di calcio + acqua



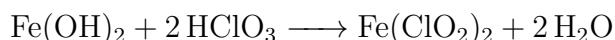
Bilancio



idrossido di alluminio + acido clorico \longrightarrow clorato di alluminio + acqua



Bilancio



idrossido ferroso + acido clorico \longrightarrow clorato ferroso + acqua



Bilancio



idrossido ferrico + acido clorico \longrightarrow clorato ferrico + acqua



idrossido di sodio + acido perclorico \longrightarrow perclorato di sodio + acqua

È già bilanciata.



Bilancio



idrossido di calcio + acido perclorico \longrightarrow perclorato di calcio + acqua



Bilancio



idrossido di alluminio + acido perclorico \longrightarrow perclorato di alluminio + acqua



Bilancio



idrossido ferroso + acido perclorico \longrightarrow perclorato ferroso + acqua



Bilancio



idrossido ferrico + acido perclorico \longrightarrow perclorato ferrico + acqua

1.7.3 Sali insolubili in acqua



idrossido di bario + acido solforico \longrightarrow solfato di bario + acqua

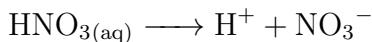
La freccia rivolta verso il basso dopo il BaSO_4 ci dice che esso "precipita", cioè in questa reazione oltre alla formazione di acqua si ha anche la formazione di un precipitato (cioè quando mescoliamo i due composti nel contenitore si forma qualcosa che va a fondo). In altre parole, a inizio reazione si avevano ioni Ba^{2+} e ioni SO_4^{2-} , i quali a fine reazione non restano dissociati ma li troviamo uniti nel sale.

Riassumendo:

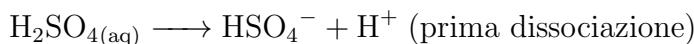
- Se il sale che si forma è insolubile in acqua si forma un sale più nuova acqua.
- Se il sale che si forma è solubile, nei fatti è come se non si fosse mai formato, perché idrossido e acido erano già solubili prima, per cui catione e anione (rispettivamente ione positivo e negativo) erano già dissociati in essi e restano tali nel sale

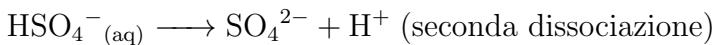
1.7.4 Sali acidi

Gli acidi monoprotici possono dissociare solo un protone. Ad esempio l'acido nitrico, che è un acido forte (=totalmente dissociato in acqua) si dissocia in un protone e in uno ione nitrato:



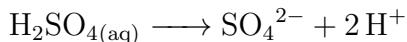
Nel caso di acidi poliprotici, la dissociazione dei protoni avviene ad uno ad uno, cioè in step diversi. Consideriamo ad esempio l'acido solforico H_2SO_4 . Avendo due protoni, la sua dissociazione avverrà in due step:





L'anione HSO_4^- è detto "solfato acido o p-solfato", mentre l'anione SO_4^{2-} si chiama sulfato.

Per semplicità finora abbiamo immaginato (e continueremo a fare così in futuro) che l' H_2SO_4 si dissoci in un unico step:

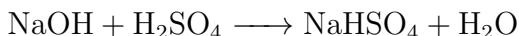


Del resto ciò avviene anche nella reazione



dove una molecola di acido reagisce con due molecole di idrossido, cioè si dice che il loro rapporto stechiometrico è 2:1.

Se invece avessimo imposto che una molecola di acido reagisca con solo una molecola di idrossido, cioè rapporto stechiometrico 1:1, sarebbe avvenuta una reazione incompleta che è questa:



idrossido di sodio + acido solforico \longrightarrow sulfato acido di sodio + acqua

Imponendo che l' NaOH sia stechiometricamente uguale all' HSO_4^- si riesce a neutralizzare/salificare solo uno dei due protoni dell'acido. Ciò avviene perché quest'ultimo si dissoci in due step diversi, per cui gli ioni OH^- della base neutralizzeranno solo la metà degli ioni H^+ dell'acido, mentre l'altra metà resterà invariata.

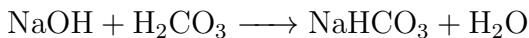


Bilancio

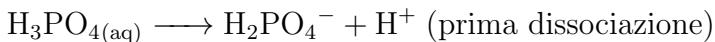


idrossido di sodio + acido carbonico \longrightarrow carbonato di sodio + acqua

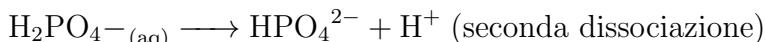
Anche in questo caso due molecole di base reagiscono con una di acido. Facciamone reagire solo una di base con una di acido:



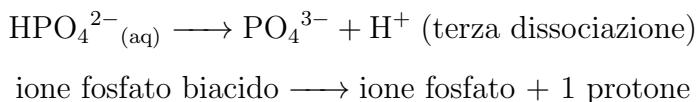
idrossido di sodio + acido carbonico \longrightarrow carbonato acido (o bicarbonato) di sodio + acqua



acido fosforico \longrightarrow ione fosfato monoacido + 1 protone



ione fosfato monoacido \longrightarrow ione fosfato biacido + 1 protone



In un unico step sarebbe



acido fosforico \longrightarrow ione fosfato + 3 protoni

1.7.5 Sali basici

Mentre i sali acidi si formano quando non è possibile neutralizzare tutti gli ioni H^+ , quando non è possibile neutralizzare tutti gli ioni OH^- si ottengono dei sali basici



idrossido di alluminio + acido solforico \longrightarrow solfato di alluminio + acqua

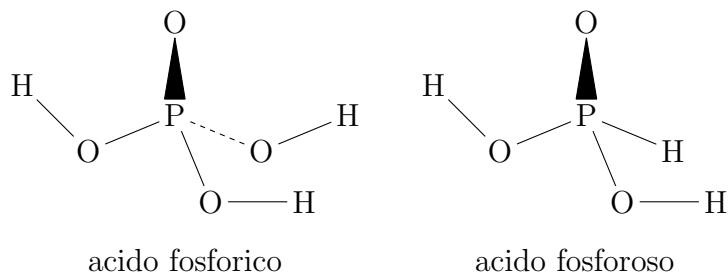
Se facciamo reagire una molecola di idrossido con una di acido, la reazione incompleta sarà:



idrossido di alluminio + acido solforico \longrightarrow solfato monobasico di alluminio + acqua

1.7.6 Sali acidi che non possono esistere

Osserviamo le formula di struttura degli acidi fosforico e fosforoso



Nel primo i 3 idrogeni sono legati ognuno ad un atomo di ossigeno (cioè abbiamo tre gruppi OH), mentre nel secondo un idrogeno è legato direttamente al fosforo. Questo legame H-P è covalente, per cui questo idrogeno non sarà salificabile (cioè non può essere sostituito da un metallo). Infatti per essere tali, gli idrogeni devono aver formato un legame polare. Quindi è inutile far reagire ad esempio una molecola di H_3PO_3 con tre di NaOH , perché ci sono solo due gruppi OH che possono dar luogo a salificazione:



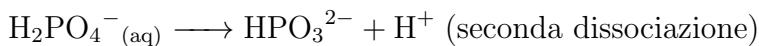
Questa reazione NON può esistere!

Nota: non è la presenza del gruppo OH a permettere la salificazione, ma il fatto che tra ossigeno e idrogeno ci sia un legame polare, che negli ossiacidi si presenta nei gruppi OH.

Le dissociazioni dell'acido fosforoso pertanto sono



acido fosforoso \longrightarrow ione fosfito monoacido + 1 protone

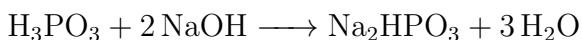


ione fosfito monoacido \longrightarrow ione fosfito + 1 protone

E le reazioni che compie sono

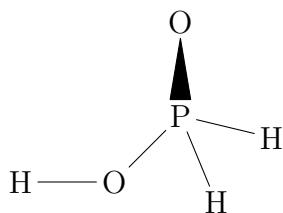


acido fosforoso + idrossido di sodio \longrightarrow fosfito monoacido di sodio + acqua



acido fosforoso + idrossido di sodio \longrightarrow fosfito di sodio + 1 protone

Passiamo infine all'acido ipofosforoso:



In esso c'è solo un gruppo OH, quindi solo un idrogeno sarà salificabile:



acido ipofosforoso + idrossido di sodio \longrightarrow ipofosfito di sodio + acqua

1.7.7 Altri modi per ottenere sali

Le reazioni di salificazioni osservate finora, hanno (eccetto quelle con gli idracidi) come reagenti un idrossido e un ossiacido, i quali si ottengono sommando, rispettivamente, un ossido con l'acqua e un'anidride con l'acqua:



È tuttavia possibile usare come reagenti un ossido al posto dell'idrossido o un'anidride al posto dell'acido. Quello che cambierà sarà che nei prodotti ci sarà una quantità minore di acqua.

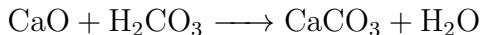
- **idrossido + anidride \longrightarrow sale + acqua**



idrossido di calcio + anidride carbonica \longrightarrow carbonato di calcio + acqua

A differenza di prima, nei prodotti abbiamo una sola molecola d'acqua anziché due.

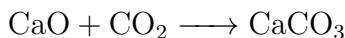
- **ossido + acido → sale + acqua**



ossido di calcio + acido carbonico → carbonato di calcio + acqua

Anche qui una sola molecola d'acqua nei prodotti.

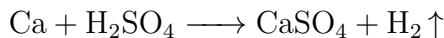
- **ossido + anidride → sale**



ossido di calcio + anidride carbonica → carbonato di calcio

Non essendoci acqua nei reagenti, sarà assente anche nei prodotti.

- **metallo + acido → sale + idrogeno**



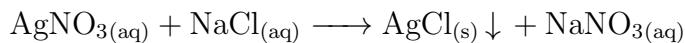
calcio + acido solforico → solfato di calcio + idrogeno

In questo caso al posto dell'idrossido abbiamo un metallo. Il processo è lo stesso, solo che stavolta non si forma H_2O in quanto abbiamo solo gli ioni H^+ dell'acido, bensì viene rilasciato idrogeno in forma gassosa (indicato dalla freccia \uparrow nella reazione).

1.8 Reazioni varie

1.8.1 Reazioni di precipitazione

In alcune reazioni avviene che, sebbene i reagenti siano solubili in acqua, i prodotti che si formano lo sono poco o per niente. In questo caso si forma un precipitato e la reazione è detta di precipitazione:

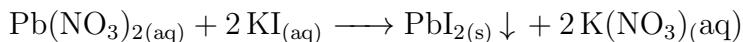


nitrato d'argento + cloruro di sodio → cloruro d'argento + nitrato di sodio

Il simbolo (s) sta per "solido", la freccia verso il basso \downarrow che precipita a fondo.



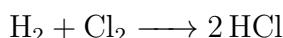
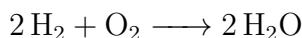
nitrato piomboso + cromato di potassio → cromato di piombo + nitrato di potassio



nitrato piomboso + ioduro di potassio → ioduro di piombo + nitrato di potassio

1.8.2 Reazioni di sintesi

Si chiamano così soltanto quelle reazioni in cui i reagenti sono sostanze elementari.



1.8.3 Reazioni di decomposizione

Sono reazioni in cui un composto si decomponе in due o più composti. In alcuni casi per avvenire è necessario riscaldare.



Questa è la reazione inversa di quella in cui da ossido e anidride si forma il sale (nel senso che reagenti e prodotti sono invertiti). In essa il sale riscaldato si decomponе in ossido liberando in aria anidride carbonica.



pentacloruro di fosforo \rightleftharpoons tricloruro di fosforo + cloro

1.9 Ossidорiduzioni

1.9.1 Definizioni preliminari

DEF Si dice **valenza** la capacità di un atomo di combinarsi con qualche altro atomo. In particolare essa esprime il numero di atomi di idrogeno con cui si può legare:

$\text{HCl} \rightarrow$ un cloro legato a un idrogeno \rightarrow il cloro è monovalente

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ un ossigeno legato a due idrogeni \rightarrow l'ossigeno è bivalente

$\text{NH}_3 \rightarrow$ un azoto legato a tre idrogeni \rightarrow l'azoto è trivalente

$\text{CH}_4 \rightarrow$ un carbonio legato a quattro idrogeni \rightarrow il carbonio è tetravalente

DEF Si dice **stato o numero di ossidazione** la carica elettrica reale o formale di un atomo nei suoi composti (+1,+2,+3 o -1,-2,-3 ecc...)

I numeri di ossidazione sono veri solo per i composti ionici, cioè questi possono effettivamente essere descritti in termini di cessione e acquisto di elettroni tra gli atomi che li compongono, ovvero all'interno di tali composti troviamo ioni. Nei composti molecolari invece sono solo una formalità, un artificio che usiamo per fare i bilanciamenti, dato che in essi avviene solo una parziale separazione di carica dovuta alla differenza di elettronegatività.

Gli atomi neutri hanno numero di ossidazione 0, in quanto hanno stesso numero di elettroni e protoni. Pertanto valori positivi del numero di ossidazione indicano che l'atomo ha ceduto elettroni e quindi ha un eccesso di carica positiva, valori negativi che li ha ricevuti e quindi ha un eccesso di carica negativa.

Nei composti ionici il numero di ossidazione coincide con la carica degli ioni:

composto ionico	numero (stato) di ossidazione del catione	numero (stato) di ossidazione dell'anione
NaCl	Na^+ +1	Cl^- -1
CaCl_2	Ca^{2+} +2	Cl^- -1
AlCl_3	Al^{3+} +3	Cl^- -1

Nei composti molecolari il numero di ossidazione è assunto uguale in valore e segno alla carica che avrebbero gli atomi del composto se esso fosse considerato ionico. In questo caso il numero di ossidazione rappresenta una carica elettrica formale e non una realtà fisica:

composto molecolare	numero (stato) di ossidazione del catione	numero (stato) di ossidazione dell'anione
HCl	H ⁺ +1	Cl ⁻ -1
H ₂ O	H ⁺ +1	O ²⁻ -2
ClO ₃ ⁻	Cl ⁵⁺ +5	O ²⁻ -2

Una reazione redox o di ossidoriduzione è una reazione in cui almeno due dei reagenti abbiano stato di ossidazione diverso da quello che hanno nei prodotti. In altre parole ci deve essere almeno una specie che cede elettroni e una che li riceve (tra poco diremo che, rispettivamente, almeno una si ossida e almeno una si riduce).

In queste reazioni avvengono scambi di elettroni, per cui se un elemento cede elettroni ce ne deve essere un altro che li acquista (non possono essere trasmessi nel mezzo circostante), cioè non esistono reazioni spontanee di sola ossidazione o di sola riduzione.

DEF Si dice che una specie si **ossida** quando cede elettroni, dunque ossidarsi significa perdere elettroni.

DEF Si dice che una specie si **riduce** quando acquista elettroni, dunque ridursi significa ricevere elettroni.

Consideriamo un atomo A inizialmente zerovalente



- Se ad esso strappiamo un certo numero n di elettroni, esso si caricherà positivamente di una carica n^+ , in quanto il numero di elettroni non sarà più uguale a quello dei protoni. Allora A si è ossidato ed è diventato catione A^{n+} .

- Se invece acquista un certo numero m di elettroni, esso si caricherà negativamente di una carica m^- . Allora A si è ridotto ed è diventato anione A^{m-} .

È chiaro che sia catione che anione possono tornare indietro ad A^0 : il catione può riacquistare gli stessi elettroni ceduti (stavolta si sta riducendo) e l'anione può cedere gli stessi elettroni acquistati (stavolta si sta ossidando):



1.9.2 Come calcolare il numero di ossidazione?

Il numero di ossidazione (n.o.) va calcolato per ogni atomo di ogni formula.

- **Atomi o molecole omonucleari (tipo O₂)**

Essi avranno numero di ossidazione pari a zero sempre.



- **L'idrogeno (H₂ molecola omonucleare)**

Esso nei suoi composti avrà sempre numero di ossidazione pari a +1, tranne nei composti binari con un metallo (NaH, CaH₂) in cui ha stato di ossidazione pari a -1.

- **L'ossigeno**

Esso nei suoi composti avrà sempre numero di ossidazione pari a -2, tranne nei perossidi (composti in cui è presente il gruppo O-O in cui due ossigeni sono legati da un legame covalente, ad esempio l'acqua ossigenata H₂O₂) in cui ha numero di ossidazione pari a -1.

- **Molecole neutre e ioni**

Nelle molecole la sommatoria dei numeri di ossidazioni degli atomi che lo compongono deve essere uguale a zero, negli ioni il tale sommatoria è pari alla carica.

- **Fluoro**

Quando si combina con un altro elemento, il fluoro ha sempre n.o. pari a -1.

- **Cloro, bromo e ioduro**

Hanno n.o. pari a -1, tranne quando combinati con ossigeno o fluoro.



Mostriamo che $\sum \text{n.o.}=0$:

L'ossigeno ha n.o. pari a -2, mentre l'idrogeno ha n.o. pari a +1 ma essendo due sarà 2×1 . Sommando si ha

$$\sum \text{n.o.} = 2 \times 1 + (-2) = 0$$



Si tratta di un perossido, quindi in questo caso l'ossigeno ha n.o. pari a -1. La somma dei numeri di ossidazione è data da

$$\sum \text{n.o.} = 2 \times 1 + 2 \times (-1) = 0$$



Negli ioni invece la somma dei numeri di ossidazione deve essere uguale alla carica dello ione, per cui si ha

$$\sum \text{n.o.} = 5 + 3 \times (-2) = -1$$

1.9.3 Bilanciamento redox

Per bilanciare una reazione di ossidoriduzione bisogna bilanciare in ordine

1. Elettroni scambiati
2. Cariche
3. Masse

ES.1



cloruro ferrico + cloruro stannoso \longrightarrow cloruro ferroso + cloruro stannico

Il ferro aveva valenza 2 o 3, ora diremo che ha stato di ossidazione 2 o 3. Lo stagno può essere in forma stannosa o stannica, che corrispondono ad avere stato di ossidazione 2 o 4.

Mettendo insieme questi due reagenti avviene una reazione in cui il cloruro ferrico diventa cloruro ferroso e il cloruro stannoso diventa cloruro stannico. Cos'è accaduto? Al primo membro c'è Fe^{3+} , al secondo Fe^{2+} , quindi il ferro ha acquistato un elettrone. Al primo membro c'è Sn^{2+} , al secondo Sn^{4+} , quindi lo stagno ha ceduto due elettroni.



Nella prima semireazione gli elettroni sono a primo membro, nella seconda a secondo membro.

È evidente che se lo stagno cede due elettroni e il ferro ne acquista solo uno, per ogni ione stannoso serviranno due ioni ferrici. Per bilanciare allora si moltiplicano le specie per gli elettroni scambiati dall'altra. In questo caso dovremo moltiplicare per 1 i composti dello stagno e per 2 quelli del ferro (in entrambi i membri!):



Lo stagno ha perso 2 elettroni passando da ione stannoso +2 a ione stannico +4 e si è quindi ossidato. Ossidandosi ha permesso la riduzione del ferro, perché è quello che fornisce gli elettroni. Diciamo quindi che lo stagno è il **riducente**.

Il ferro ha acquisito un elettrone passando da ione ferrico +3 a ione ferroso +2 e si è quindi ridotto. Riducendosi ha permesso l'ossidazione dello stagno, perché è quello che riceve gli elettroni. Diciamo quindi che lo stagno è l'**ossidante**.

Quindi in una reazione redox

- la specie che si ossida è il riducente
- la specie che si riduce è l'ossidante

Ricorda: a meno che non si agisca con metodi elettro-chimici, nelle reazioni redox è indispensabile che ci siano sia ossidante che riducente. Non può esserci solo una tra le due specie, altrimenti la reazione non avverrà. Questo equivale a dire che le specie chimiche non devono trovarsi tutte al più alto o al più basso stato di ossidazione.

Vediamo perché con degli esempi:

- Se mettiamo a reagire cloruro ferrico FeCl_3 e cloruro stannico SnCl_4 non si avrà nessun tipo di reazione, né di scambio perché in entrambi i composti l'anione è il cloruro, né redox perché il ferro è nel suo più alto stato di ossidazione in cui può solo ricevere elettroni e altrettanto vale per lo stagno, quindi non c'è nessuno che cede elettroni:



- Se invece mettiamo a reagire cloruro ferroso FeCl_2 e cloruro stannoso SnCl_2 anche in questo caso non si avrà alcuna reazione, perché il ferro è nel suo più basso stato di ossidazione in cui può solo cedere elettroni e altrettanto vale per lo stagno, quindi non c'è nessuno che acquista elettroni.



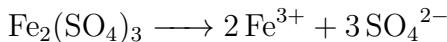
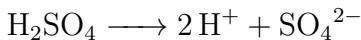
ES.2



permanganato di potassio + solfato ferroso + acido solforico \longrightarrow

\longrightarrow solfato di manganese (II) + solfato ferrico + solfato di potassio + acqua

Sono tutte specie solubili in acqua, pertanto in acqua sono dissociate. In particolare li troveremo come



A questo punto inizio a guardare i numeri di ossidazione di tutti gli elementi di ogni composto per capire quali partecipano alla reazione, in modo da lavorare al bilanciamento su una reazione semplificata per poi tornare a quella completa.

Lo ione K^+ resta tale anche al secondo membro, quindi non partecipa all'ossidoriduzione. Analogamente, lo zolfo resta ione solfato SO_4^{2-} nei composti del secondo membro. Pertanto non li scriveremo nella reazione semplificata, dove invece metteremo tutti gli altri ioni e in più sia l'idrogeno H^+ che l'acqua, i quali servono per il bilancio delle cariche e della massa:



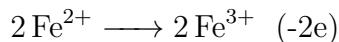
Iniziamo a ragionare sui numeri di ossidazione.

Al primo membro il manganese si trova nello ione permanganato MnO_4^- . L'ossigeno ha stato di ossidazione -2, per 4 atomi in totale -8. Affinché lo ione abbia carica totale -1 il

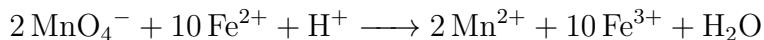
manganese deve avere stato di ossidazione +7 ($4 \times (-2) + 7 = -1$). Al secondo membro invece ha n.o. pari a +2, ciò significa che ha acquistato 5 elettroni e quindi si è ridotto:



Per il ferro dobbiamo innanzitutto notare che al secondo membro ci sono 2 atomi, per cui dobbiamo moltiplicare per 2 il ferro al primo membro (ecco perché nella reazione semplificata c'è 2Fe^{2+}). Al primo membro è ione ferroso Fe^{2+} , al secondo ione ferrico Fe^{3+} , ciò significa che ha ceduto 1 elettrone e quindi si sta ossidando



A questo punto moltiplichiamo gli ioni di una specie per il numero di elettroni scambiati dall'altra specie. In questo caso moltiplichiamo per 5 gli ioni del ferro e per 2 quelli del manganese:



Arrivati a questo punto gli elettroni sono bilanciati. Il prossimo passo è quello di bilanciare le cariche.

Per fare ciò contiamo le cariche del secondo membro: i 2 ioni Mn^{2+} danno 4 cariche positive, i 10 ioni Fe^{3+} 30 cariche positive. Entrambi sono termini positivi che si sommano, per un totale di 34 cariche positive. Siccome ci deve essere l'equilibrio, dobbiamo averne un numero uguale anche al primo membro. In questo ci sono 2 ioni MnO_4^- che danno due cariche negative e 10 ioni Fe^{2+} che danno 20 cariche positive. In questo caso si sottraggono per un totale di 18 cariche positive. La differenza è di 16 cariche. L'unica cosa che posso usare per aggiustare le cariche è lo ione H^+ , quindi moltiplichiamo questo per la differenza, cioè per 16:



Le cariche saranno così bilanciate.

A questo punto mettiamo questi numeri nella reazione completa, in modo da bilanciare le masse:



Attenzione: alcuni numeri vengono dimezzati, a causa della specie molecolare. Ad esempio, il solfato ferrico ha Fe_2 quindi moltiplico per 5 anziché per 10. Infine le 8 molecole di acqua derivano dal fatto che al primo membro abbiamo 16 ioni H^+ e 8 ossigeni provenienti dal permanganato.

ES.3



bicromato di potassio + ioduro di potassio + acido solforico \longrightarrow

\longrightarrow solfato di cromo (III) + iodio + solfato di potassio + acqua

Le dissociazioni di questi composti sono



Il cromo nello ione bicromato mostra n.o. +6, mentre a secondo membro +3. Ha quindi acquistato 3 elettroni, riducendosi. Lo iodio mostra n.o. pari a -1 nel primo membro perché si trova in un idruro, pari a 0 nel secondo perché è in forma molecolare. Ha quindi perso un elettrone, ossidandosi.

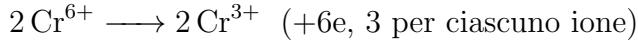
Gli ioni K^+ e SO_4^{2-} invece hanno stesso n.o. sia a primo che a secondo membro.

Per il cromo non ho problemi col numero di atomi, per lo iodio si perché a destra è in forma molecolare I_2 , per cui devo moltiplicare per 2 lo ione I^- .

La reazione semplificata allora sarà



Ragioniamo ora sullo scambio di elettroni.



In questo caso 6 e 2 possono essere semplificati, diventando 3 e 1.

Moltiplichiamo quindi le specie dello iodio per 3 e quelle del cromo per 1:



A questo punto gli elettroni sono bilanciati.

Bilanciamo le cariche.

Al secondo membro abbiamo due ioni Cr^{3+} , quindi ho $2 \times 3 = 6$ cariche positive, che voglio anche al primo membro. In questo ci sono 2 cariche negative dello ione bicromato e altre 6 cariche negative degli ioduri, per un totale di 8 cariche negative. Per bilanciare allora ci servono 14 ioni H^+ . Inoltre possiamo anche bilanciare le masse, perché 14 ioni H^+ e 7 ioni O^{2-} danno 7 molecole di acqua:

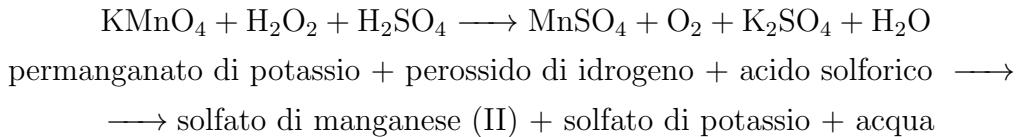


Riportiamo questi numeri nella reazione completa:



Attenzione! La molecola K_2SO_4 non ha partecipato alla redox, quindi per ottenere il suo coefficiente stechiometrico abbiamo dovuto contare quanto potassio e quanti ioni sulfati ci sono al primo membro.

Le reazioni viste finora avvengono in ambiente acido, ossia per bilanciare dobbiamo aggiungere ioni H^+ . Se avvenissero in ambiente basico, per bilanciare servirebbero ioni OH^- .

ES.4: reazioni con due ossidanti

Se mettiamo insieme due ossidanti (che possono dar luogo a una reazione a patto che non siano entrambi nel loro più alto stato di ossidazione) essi si trovano in competizione: quello più forte sarà l'ossidante, l'altro si comporterà come un riducente. In questo esempio gli ossidanti sono il permanganato e l'acqua ossigenata (H_2O_2), il più forte è il primo.

Le dissociazioni delle molecole sono

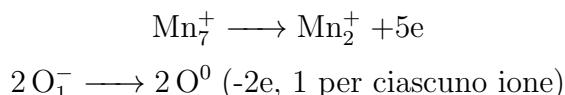


Il manganese passa da n.o. +7 nel permanganato a n.o. +2 nel solfato, dunque ha acquistato 5 elettroni e si è ridotto. L'ossigeno passa da -1 nel perossido a 0 in forma molecolare, dunque ha perso un elettrone e si è ossidato. Tutte le altre specie mantengono inalterato il loro n.o. e quindi non partecipano alla redox.

La reazione semplificata allora sarà



Ragioniamo sugli elettroni scambiati

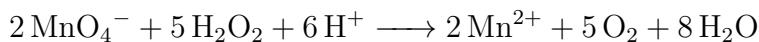


Moltiplichiamo quindi per 5 le specie dell'ossigeno e per 2 quelle del manganese:



Bilanciamo le cariche.

A secondo membro 2 ioni Mn^{2+} danno 4 cariche positive, ma al primo membro ci sono solo 2 cariche negative dato dai due ioni MnO_4^- . Servono quindi 2 cariche positive per neutralizzarle e altre 4 per bilanciare, quindi aggiungiamo in totale 6 ioni H^+ . Possiamo bilanciare anche le masse, la reazione sarà:



Attenzione! abbiamo ottenuto 8 molecole di acqua perché i 5 perossidi danno 10 atomi di idrogeno e quindi in totale ne abbiamo 16.

Riportando i numeri nella reazione completa otteniamo il bilanciamento:



(Il coefficiente stechiometrico dell'acido solforico è 3 e non 6 perché ogni molecola contiene 2 idrogeni)

ES.5: reazioni di disproporzione (o dismutazione)

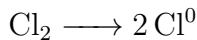
Sono reazioni in cui una stessa specie chimica in parte si ossida e in parte si riduce.



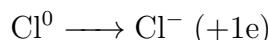
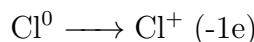
cloro + idrossido di sodio \longrightarrow cloruro di sodio + ipoclorito di sodio + acqua

Questa è una reazione che avviene a freddo in ambiente basico, per cui stavolta al posto dell' H^+ ci sarà l' OH^- .

Le dissociazioni che avvengono sono:



In questa reazione il cloro a primo membro ha n.o. 0 perché si trova in forma molecolare, a secondo membro ha n.o. +1 nell'ipoclorito (affinché lo ione ClO^- abbia n.o. -1 dato che l'ossigeno ha n.o. pari a -2 il cloro deve averlo proprio uguale a +1) e -1 nel cloruro. Ciò che avviene è che un atomo di cloro cede un elettrone all'altro, per cui il primo diventa Cl^+ e si ossida, il secondo diventa Cl^- e si riduce.



Il sodio invece resta Na^+ e quindi non partecipa alla redox.

La reazione semplificata è



È chiaro che gli elettroni sono già bilanciati. Bilanciamo le cariche.

Al secondo membro ho 2 cariche negative mentre al primo nessuna, dunque servono due gruppi OH^- al primo membro:



Riportiamo i numeri nella reazione completa



Immaginiamo ora che l'acqua in cui avviene la reazione non sia fredda: la reazione va avanti. Il cloro da una parte acquista elettroni diventando cloruro, dall'altra perde elettroni diventando clorato:



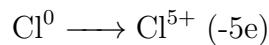
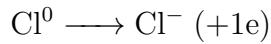
Nel clorato il cloro ha n.o. pari a +5 (affinché la molecola NaClO_3 sia neutra, dato che Na ha n.o. pari a +1 e 3 ossigeni danno un n.o. pari a -6, il cloro deve avere n.o. +5),

cioè perde più elettroni rispetto al caso precedente (in altre parole questa ossidazione è più spinta).

La reazione semplificata sarà



Ragioniamo sugli elettroni scambiati.



Dobbiamo quindi moltiplicare per 5 la specie cloruro e per 1 la specie clorato. Per ottenere il numero di atomi di cloro a primo membro basta fare la somma degli atomi totali di cloro a destra: $5+1=6$



(Il cloro è moltiplicato per 3 perché ogni molecola contiene 2 atomi) Bilanciamo le cariche.

A secondo membro ho 5 cariche negative del cloruro e 1 carica negativa del clorato, per un totale di 6 cariche negative. A primo non ci sono cariche, quindi per bilanciare aggiungiamo 6 ioni OH^- . Avendo usato 3 ossigeni nel clorato, ne restano altri 3 con cui formiamo 3 molecole di acqua



Portiamo i numeri nella reazione completa:



Capitolo 2

Teoria atomica

2.1 Idee bizzarre di fisici bizzarri

2.1.1 Dubbi esistenziali

Su scala macroscopica la materia è continua, ma per spiegare alcune proprietà dobbiamo assumere sia discontinua, costituita da atomi, i quali possono avere carica e quindi esistono gli ioni. Inoltre esistono le molecole.

Cerchiamo ora di spiegare:

1. Come sono fatti gli atomi;
2. Perché e come si legano insieme producendo molecole;
3. Perché abbiamo atomi che portano cariche se fondamentalmente dovrebbero essere neutri;
4. Se quando formiamo molecole, esse abbiano o meno relazioni con gli atomi costituenti (cioè se hanno proprietà che dipendono da essi).

2.1.2 Onde elettromagnetiche

Le onde elettromagnetiche sono costituite da due vettori: campo elettrico \vec{E} e campo magnetico \vec{H} , perpendicolari tra loro che oscillano nel tempo. La velocità dell'onda è la velocità della luce c .

DEF Ampiezza: altezza massima di un'onda rispetto alla direzione di propagazione.

DEF Frequenza (ν): numero di oscillazioni per unità di tempo. È inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda (λ): $\lambda\nu = c$, cioè $\lambda = c/\nu$

2.1.3 La luce: onda o corpuscolo?

Nella fisica classica moto ondulatorio e moto dei corpi sono due teorie a sé stanti, ognuna con le proprie leggi. In particolare per i fenomeni ondulatori esiste il fenomeno dell'interferenza, che consiste nella sovrapposizione di due onde. Per la luce ci sono due ipotesi:

- La teoria di Newton: la luce ha natura corpuscolare, cioè è formata da fotoni;
- La teoria di Huygens: la luce è un fenomeno ondulatorio, priva di massa e dotata solo di energia.

2.1.4 Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)

- Diffrazione: è un fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino.
- Interferenza: due o più onde elettromagnetiche si sovrappongono in un punto dello spazio in modo costruttivo (si intensificano) o distruttivo (si indeboliscono fin quando si annullano a vicenda).
- Riflessione: un'onda che si propaga lungo l'interfaccia tra differenti mezzi, cambia direzione a causa di un impatto con un materiale riflettente.
- Rifrazione: deviazione subita da un'onda che ha luogo quando questa passa da un mezzo ad un altro otticamente differenti nel quale la sua velocità di propagazione cambia.

2.1.5 Esperimento di Young (1801)

Rafforza la teoria di Huygens. Si pone una sorgente luminosa dietro una superficie con una fenditura. La fenditura diventa a sua volta sorgente di fronti d'onda sferici (diffrazione). Oltre questa superficie ce n'è un'altra con 2 fessure che a loro volta diventano sorgenti di fronti d'onda sferici. Proiettando il risultato su uno schermo si ottengono zone luminose e zone buie alternate. Se la luce da origine alla diffrazione, allora deve avere natura ondulatoria e non corpuscolare.

2.1.6 Conseguenze della luce come onda

Se la luce è un'onda, allora la sua energia è proporzionale a E^2 ed H^2 , cioè dipende dalla ampiezza e non dalla sua frequenza.

Ciò fu messo in crisi dalle evidenze sperimentali sulla radiazione emessa da un corpo caldo: quando si riscalda un corpo, esso riemetterà tale energia sotto forma di radiazione con frequenza che **dipende** dalla sua temperatura e dalla sua composizione chimica. Ma ciò non dovrebbe accadere se l'energia non dipende dalla frequenza! Dunque la temperatura del corpo è legata alla frequenza della radiazione che emette (e quindi la sua energia).

Un corpo nero è un oggetto ideale capace di assorbire radiazione incidente di qualunque frequenza¹. La migliore approssimazione reale di corpo nero è una sfera di nerofumo con un piccolo foro in cui inviamo radiazione. Essa verrà riflessa varie volte all'interno riscaldando la sfera. Aumentando la temperatura, gli atomi si eccitano ed emettono radiazione dissecitandosi. Classicamente avremmo dovuto osservare uno spettro di

¹Per conservazione dell'energia emette anche radiazione a tutte le frequenze.

emissione su tutte le frequenze fino all'UV, invece si osserva che vengono emesse solo alcune frequenze. Inoltre all'aumentare della temperatura l'intensità diventa maggiore e il picco di emissione si sposta a frequenze maggiori.

Il massimo dello spettro è legato alla temperatura dalla legge di Wien

$$T \cdot \lambda_{max} = \text{cost} = 2.8977 \cdot 10^{-3} \text{m K}$$

2.1.7 Quantizzazione: equazione di Planck

Se un pezzo di metallo è riscaldato ad alta temperatura, la radiazione elettromagnetica emessa ha frequenza dipendente dalla temperatura.



A temperature inferiori il colore è rosso sbiadito, ma con l'aumentare della temperatura diventa rosso più acceso. Gli occhi rilevano la radiazione emessa nella regione visibile dello spettro elettromagnetico. Sebbene non visibile, anche UV ed infrarossi sono emessi dal metallo caldo. All'aumentare della temperatura, l'intensità massima si sposta verso lunghezze d'onda inferiori (cioè UV). Alla fine del 1800, gli scienziati non erano in grado di spiegare la relazione tra intensità e lunghezza d'onda della radiazione emessa da un oggetto caldo (radiazione di corpo nero). Le teorie disponibili a quel tempo predicevano che l'intensità aumenta col diminuire della lunghezza d'onda, invece di raggiungere un massimo e poi diminuire. Questa situazione era nota come catastrofe ultravioletta perché la predizione falliva nella regione UV. Max Planck offrì una spiegazione per la catastrofe ultravioletta: la radiazione elettromagnetica emessa è originata da vibrazione di atomi dell'oggetto riscaldato. Propose che ogni atomo avesse una frequenza fondamentale di oscillazione e che gli atomi potessero oscillare solo a questa frequenza o ad un multiplo di essa. Quindi la radiazione emessa ha solo certe energie, data dalla equazione

$$E = nh\nu \quad n \in \mathbb{N}, n \neq 0$$

Con ν frequenza della radiazione ed h costante di Planck.

Per la prima volta si parla di quantizzazione: etichettato $h\nu$ un pacchetto di energia, l'energia varrà $1, 2, \dots, n$ volte questa quantità con n numero intero. Si dice quindi che n quantizza la quantità di energia. Dunque mentre prima tutte le energie potevano essere assunte, ora si parla di energie permesse: un atomo o i suoi elettroni non possono possedere qualunque valore di energia, ma solo alcuni. L'energia quindi non è più continua ma quantizzata.

Planck assunse che ci deve essere una distribuzione di vibrazioni di atomi in un oggetto, cioè alcuni atomi hanno alte frequenze, altri intermedi ed altri basse. I pochi atomi

con alta frequenza di vibrazione sono responsabili di alcuna luce, ad esempio UV e quelli con frequenza bassa emettono nell'infrarosso. Tuttavia, la maggior parte della luce deve venire dagli atomi che oscillano a frequenze intermedie (che sono di più). Cioè lo spettro di luce è emesso con un massimo di intensità alle lunghezze d'onda intermedie, in accordo con evidenze sperimentali. L'intensità non diventa maggiore all'avvicinarsi nella regione UV. L'aspetto chiave del lavoro di Planck è l'introduzione di energie quantizzate basate sull'equazione $E = h\nu$.

Quando osserviamo un oggetto di un certo colore, ciò che succede nei suoi atomi è che i loro elettroni si sono eccitati passando ad un valore più alto di energia e, disecxitandosi, hanno emesso proprio la differenza di energia tra quel livello e lo stato fondamentale, a cui dall'eq. di Planck corrisponde una certa frequenza e quindi un certo colore. In altre parole, i livelli energetici degli atomi sono quantizzati, per cui i loro elettroni non possono avere qualsiasi valore energetico ma solo alcuni detti *stati permessi*.

Le energie delle radiazioni elettromagnetiche si distribuiscono secondo la legge di distribuzione di Boltzmann:

$$P \propto e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$$

2.1.8 Effetto fotoelettrico

Altro fenomeno che non si riusciva a spiegare con la teoria classica.

Esso consiste nell'emissione di elettroni da parte di una superficie metallica quando questa viene colpita da una radiazione elettromagnetica avente opportuna frequenza. Gli elettroni emessi si chiamano fotoelettroni. Se la radiazione ha bassa frequenza non osserviamo fotoemissione, ma facendo crescere la frequenza ci accorgiamo che a un certo punto tale fenomeno inizia a verificarsi. Da ciò si deduce che c'è una soglia minima da superare affinché si emettano elettroni. Inoltre se aumenta l'intensità della radiazione incidente l'energia degli elettroni emessi non cambia, aumenta solo il loro numero. Se invece aumenta la frequenza della radiazione l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi aumenta.

Einstein ebbe l'intuizione di usare l'espressione di Planck e di applicare il principio di conservazione dell'energia: se inviamo una certa quantità di energia al materiale, affinché avvenga fotoemissione essa deve essere almeno uguale alla quantità necessaria per vincere la forza di attrazione elettrone-nucleo (energia di legame), che costituisce la soglia di emissione. Dopodiché, usando l'espressione di Planck fu chiaro che, essendo l'energia funzione della frequenza, se cambia la frequenza della radiazione incidente cambia anche l'energia. Usata una parte dell'energia per vincere l'energia di legame, il resto si trasforma in energia cinetica del fotoelettrone emesso. Pertanto all'aumentare della frequenza aumenta l'energia cinetica dell'elettrone.

In generale quindi il pacchetto di energia dovrà essere uguale a un valore costante Φ detto **potenziale di estrazione** e l'eventuale eccesso di energia del pacchetto si trasformerà in energia cinetica del fotoelettrone emesso.

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2 \quad E_k = h\nu - h\nu_0$$

ν_0 è detta frequenza di soglia.

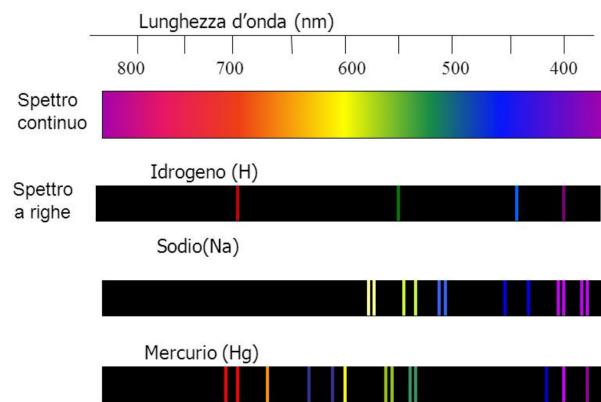
A questo punto Einstein affermò che la radiazione che arriva su una superficie deve essere composta da particelle, le quali arrivano sulla superficie e ad essa trasferiscono energia: ecco l'idea dei fotoni, particelle prive di massa.

Si torna quindi all'ipotesi di Newton.

Ma se la luce è fatta di particelle, come mai osserviamo fenomeni ondulatori?

2.1.9 Spettro di emissione

Supponiamo di eccitare singoli atomi, inviando varie energie. Questi ne assorbiranno alcune soltanto, e nella fase di diseccitazione le riemetteranno. Si osserva che emettono righe ben precise, a lunghezze d'onda ben precise. L'insieme di queste righe costituisce lo spettro di emissione di un atomo.



Il fatto che ci siano più righe implica che ci siano più stati permessi per l'elettrone.

2.1.10 Esperimento di Rutherford

Che tipo di modello atomico (struttura atomica) dobbiamo allora considerare per razionalizzare le emissioni?

Inizialmente si pensava al modello a panettone di Thomson, poi si passò a quello di Rutherford.

Rutherford bombardò una lamina d'oro dallo spessore di un migliaio di atomi con raggi α (ioni He^{2+}). Egli osservò che la maggior parte di queste particelle attraversava indisturbata la lamina, come se non avessero incontrato ostacoli. Qualche particella invece subiva deviazioni molto grandi, e in qualche caso tornava persino indietro. Allora suppose che la maggior parte della materia fosse costituita da spazio vuoto e che la maggior parte della massa fosse concentrata in una piccolissima porzione dello spazio, quindi nella maggior parte dei casi le particelle passano indisturbate, ma nel caso in cui colpiscono la materia subiscono grandi deviazioni. Ecco l'idea della materia come spazio vuoto.

Rutherford propose per primo che l'atomo fosse costituito da un nucleo localizzato al centro, dove era concentrata tutta la massa, mentre gli elettroni dovevano essere a grande distanza dal nucleo stesso.

2.1.11 L'atomo di Bohr (modello ragionevole)

Bohr fece una prima ipotesi, con cui riuscì a spiegare lo spettro di emissione dell'atomo di idrogeno.

Egli pensò che l'atomo avesse una struttura simile a quella del sistema planetario, con un nucleo centrale dove c'è la massa e gli elettroni che ruotano a grande distanza dal nucleo.

Il nucleo è fatto da protoni (le cariche positive) e un certo numero di neutroni che schermano i protoni fra di loro (se questi non ci fossero i protoni sarebbero instabili perché hanno la stessa carica e si respingerebbero). Gli elettroni infine rendono neutro l'atomo.

Tuttavia, se l'elettrone ruota attorno al nucleo secondo la fisica classica deve compiere un moto a spirale fino a cadere sul nucleo perdendo energia, ovvero secondo il modello classico il modello degli elettroni che ruotano attorno al nucleo non era stabile.

Bohr allora ipotizzò una condizione di equilibrio: un elettrone che ruota a una certa distanza dal nucleo subisce una forza centrifuga che tende ad allontanarlo dal nucleo, ma siccome sull'elettrone agisce anche la forza di attrazione nucleo-elettrone affinché il sistema sia stabile queste due quantità devono essere uguali.

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r} \quad (\text{Forza centrifuga}) \quad F_{el} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (\text{Forza elettrica})$$

$$\text{Condizione di equilibrio} \quad F_c = -F_{el} \implies \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

In queste condizioni l'elettrone è in uno stato stazionario.

Condizioni di Bohr:

1. L'elettrone in un atomo deve occupare stati stazionari: non può avere qualunque energia, ma solo quella permessa da tali stati. Quando l'elettrone si trova in uno di questi, non emette né assorbe energia. Se inviamo una radiazione possiamo far sì che l'elettrone assorba esattamente la differenza di energia tra questi due stati, ma deve essere proprio quella: se ne inviamo meno non basta, se ne inviamo di più non serve. Facendo così l'elettrone transiterà da uno stato ad uno a più alta energia.
2. In questi stati l'elettrone si muove in orbite circolari attorno al nucleo.

Ci sono due errori in questa frase:

- Il termine "orbite": l'elettrone non si muove in un'orbita. Se così fosse, potremmo conoscere con esattezza posizione e velocità in qualunque istante. Si parlerà infatti di orbitale.

- Il termine "circolare": se ci fosse una traiettoria, sarebbe ellittica.

3. Gli stati permessi sono quelli in cui il momento angolare dell'elettrone è un multiplo intero di $\hbar = h/2\pi$. In altre parole si quantizza il momento angolare dell'elettrone.

Matematicamente, la quantizzazione del momento angolare si esprime come

$$m_e v r = n \frac{\hbar}{2\pi} \xrightarrow{\text{eleva al quadrato}} m_e^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{4\pi^2}$$

Ricaviamo il raggio

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

Sostituiamo nella condizione di equilibrio e ricaviamo il raggio:

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

Esso è detto *raggio delle orbite di Bohr*.

Tale relazione ci dice che i raggi delle orbite sono quantizzati da n , ossia il modello di Bohr ci dice che oltre al momento angolare dell'elettrone, anche il raggio dell'orbita che esso segue è quantizzato. Si deduce quindi che l'elettrone non può stare a qualunque distanza dal nucleo, ma solo a distanze ben precise che dipendono da n .

Ragioniamo ora sull'energia.

L'energia totale di un sistema è dato dalla somma di energia cinetica e potenziale², che per un elettrone legato all'atomo si esprime come

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r}$$

Dalla condizione di equilibrio segue che

$$m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \implies E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Sostituendo il valore di r si ha

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}$$

Cioè anche l'energia è quantizzata e dipende da n . Per esattezza si ha

$$E = -\frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{n^2} J = -\frac{13.6}{n^2} eV$$

2.1.12 Problemi insiti nel modello atomico di Bohr

- Nel momento in cui il numero di elettroni cresce si ottengono più righe di emissioni, non spiegabili tramite il modello di Bohr. Un esempio sono i doppietti, che producono righe molto vicine tra loro;
- Se l'atomo che sta emettendo si trova in una regione sede di un campo magnetico, lo spettro di emissione si complica perché si separano gli stati con lo stesso spin (Effetto Zeeman: in presenza di campi magnetici lo spin influenza l'energia);
- La quantizzazione è imposta, non è motivata;
- Non viene spiegato perché gli stati degli elettroni debbano essere stazionari e perché gli elettroni non debbano emettere energia e cadere sul nucleo.

²Essa è negativa, perché siamo in uno stato legato, cioè l'elettrone è legato all'atomo.

2.2 L'equazione di Schrödinger

2.2.1 L'ipotesi di De Broglie

Il modello di Bohr doveva quindi essere superato. Per fare ciò si suppose che l'energia e la massa fossero aspetti diversi (e ciò significa che caratteristiche ondulatorie e corpuscolari sono entrambe presenti) in tutte le radiazioni ed i corpi.

Equazione di Einstein (1915) $E = mc^2$.

L'effetto fotoelettrico mostrò che la luce, considerata di solito come onda, può anche avere proprietà corpuscolari sebbene senza massa. Nel 1924 De Broglie per primo parlò di dualismo onda-particella, affermando che le particelle elementari (quindi anche gli elettroni) avessero proprietà ondulatorie, in analogia alle radiazioni. In altre parole suppose che gli elettroni potessero dar luogo a fenomeni ondulatori. Egli partì dalla relazione di Planck $E = h\nu$ e ipotizzò che la frequenza fosse inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda con la relazione $\nu = c/\lambda$.

Sostituendo

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

La quantità di moto è $p = mv$, per la velocità della luce $p = mc$, da cui

$$E = mc \cdot c = pc$$

Uguagliando le due formule dell'energia

$$pc = h \frac{c}{\lambda} \implies p = \frac{h}{\lambda}$$

Cioè la quantità di moto è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda, il che implica che lo sia anche la massa. Questa è l'ipotesi di De Broglie.

A favore di questa ipotesi, sperimentalmente si osserva che per oggetti microscopici le lunghezze d'onda sono ragionevolmente simili alle dimensioni dell'oggetto stesso e con quelle delle distanze interatomiche, e le proprietà corpuscolari diventano meno evidenti in quanto prendono il sopravvento quelle ondulatorie. Per oggetti macroscopici invece le lunghezze d'onda diventano estremamente piccole, per cui le proprietà ondulatorie associate a tali oggetti non sono evidenti alla nostra esperienza.

Se quindi vogliamo studiare il comportamento di un elettrone all'interno dell'atomo, più che immaginarlo come un corpo si devono studiare le sue proprietà ondulatorie: dobbiamo immaginare che sia un'onda elettromagnetica.

2.2.2 L'esperimento di Davisson e Germer

La conferma sperimentale all'ipotesi di De Broglie arrivò nel 1927 con l'esperimento di Davisson e Germer, che compivano studi di diffrazione. Loro volevano studiare la diffrazione dei raggi X inviati ad un cristallo di Nichel, solo che per errore inviarono un fascio di elettroni. Inizialmente non si accorsero di questo errore, perché la diffrazione ottenuta era la stessa di quella che si sarebbe ottenuta coi raggi X. Questo esperimento pose le basi per lo studio della funzione d'onda per l'elettrone inteso come radiazione elettromagnetica³.

³Ciò implicherà che l'elettrone non è più localizzato: è in tutti i posti perché la radiazione copre tutto lo spazio, infatti si passa dal concetto di orbita a quello di orbitale.

Considerando l'elettrone come radiazione elettromagnetica si spiegano facilmente gli spettri di emissione: fornendo energia ad un elettrone esso si sposta da uno stato ad un altro (emissione \rightarrow righe). Se invece forniamo tantissima energia l'elettrone riesce a sfuggire al nucleo e manifesta caratteristiche corpuscolari.

Elettrone dentro l'atomo \rightarrow natura ondulatoria.

Elettrone emesso \rightarrow natura corpuscolare.

2.2.3 Finalmente sta benedetta equazione

Serve ora una funzione d'onda.

Si parte dall'energia dell'elettrone all'interno di un atomo:

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{r}$$

Inoltre

$$p = mv \implies p^2 = m^2 v^2 \implies mv^2 = \frac{p^2}{m}$$

Ne segue

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

Mentre in meccanica classica p è un vettore, in quella ondulatoria è un operatore, che si esprime come

$$\begin{aligned} p &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dx} \implies p^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \\ E &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{r} \end{aligned}$$

Chiamata Ψ la funzione d'onda che ci serve per studiare l'elettrone, se la moltiplichiamo per l'energia E otteniamo l'energia totale del sistema. Quest'espressione si chiama "Hamiltoniana di Ψ "

$$H\Psi = E\Psi \rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E\Psi$$

Nello spazio l'equazione diventa

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \Psi = E\Psi$$

In forma contratta

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{Equazione di Schrödinger}$$

Questa è l'equazione d'onda per l'elettrone. Essa mette in relazione la funzione d'onda con la sua energia, ed essa prende il nome di "equazione agli autovalori", nel senso che possiamo immaginare l'energia dell'elettrone come data dalla combinazione lineare delle varie funzioni d'onda (che costituiscono le autofunzioni) moltiplicate per le rispettive energie (che costituiscono gli autovalori).

Questa equazione ammette un numero infinito di soluzioni, ma noi consideriamo solo quelle che hanno significato fisico e pertanto imponiamo due condizioni a contorno in modo da restringere l'insieme delle soluzioni:

- Le funzioni e le loro derivate prime devono essere finite, continue e ad un solo valore in ogni punto dello spazio;
- Condizione di normalizzazione: mentre la funzione d'onda Ψ non ha significato, il suo quadrato Ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo. Essa deve corrispondere al 100%, cioè si deve avere certezza di ragionare su un volume dello spazio in cui la probabilità di trovare l'elettrone è totale. Questa condizione si scrive integrando su tutto lo spazio:

$$\iiint \Psi^2 dV = 1$$

Il significato di tale integrale è che per avere il 100% di probabilità di trovare l'elettrone dovremmo considerare volumi infiniti. Nella pratica si scende al 95% di probabilità, che è ragionevole in quanto per tale valore il volume diventa piccolissimo. Ciò significa che l'elettrone ha un'alta probabilità di trovarsi vicino al nucleo, e man mano che ci si allontana da esso la probabilità crolla drasticamente, per cui l'errore commesso nel considerare solo un volume piccolo attorno al nucleo è accettabile. Attenzione però: l'elettrone occupa interamente il volume considerato e in ogni punto la probabilità di trovarlo è la stessa.

La funzione d'onda viene chiamata **orbitale**. Esso è come la casa di una persona: se una persona esiste potrebbe avere una casa, ma se non esiste sicuramente non esiste nemmeno casa sua. L'orbitale è una regione dello spazio dove può esserci l'elettrone: se c'è riempie tutto quello spazio, non è in un punto solo. Ecco perché era sbagliata l'orbita di Bohr in cui si muovevano gli elettroni.

In un atomo si hanno tante funzioni d'onda quanti sono gli elettroni (infatti più che di orbitali si parla di spin-orbitali).

2.2.4 I numeri quantici

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger a cui sono state applicate le condizioni a contorno sono legate da 4 numeri interi detti *numeri quantici*. Tali numeri sono gli stessi che erano stati imposti nei calcoli sia nell'equazione di Planck che nel modello atomico di Bohr, solo che adesso vengono fuori dalla risoluzione di tale equazione.

Reminder: I risultati che seguono valgono solo per l'atomo di idrogeno, perché è solo per esso che siamo in grado di calcolare le soluzioni esatte dell'equazione di Schrödinger, poiché con più elettroni nell'equazione figura un termine misto di interazione di energia potenziale repulsiva tra gli elettroni, il quale non permette di separare le variabili e di fatto l'equazione non può essere risolta. Pertanto per gli altri atomi faremo approssimazioni.

I numeri quantici permettono di classificare le diverse funzioni d'onda. Essi sono 4 e si indicano con n , l , m e s :

- n è il numero quantico principale, quello che quantizza l'energia del sistema e determina la dimensione di un orbitale. Può assumere tutti i valori interi positivi:

$$n = 1, 2, \dots, \infty$$

n può assumere valori molto grandi perché per avere certezza matematica di trovare l'elettrone in quell'orbitale dobbiamo integrare su tutto lo spazio.

- l è il numero quantico che quantizza il momento angolare. Può assumere tutti i valori compresi tra 0 e $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1$$

ES

$$n = 3 \implies l = 0, 1, 2$$

$$n = 5 \implies l = 0, 1, 2, 3, 4$$

Esso "dà" la forma dell'orbitale.

- m è il numero quantico magnetico. Esso quantizza il momento magnetico dell'elettrone e determina l'**orientamento** dell'orbitale. Se infatti per un momento torniamo all'idea di Bohr, l'elettrone si muove attorno al nucleo, ed essendo una particella carica in movimento genererà un campo magnetico e un conseguente momento magnetico.

Esso può assumere valori che dipendono da l . In particolare assume tutti i valori compresi tra $-l$ e l , incluso lo zero:

$$m = -l, -l + 1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l - 1, l$$

ES

$$n = 3 \implies l = 0, 1, 2$$

$$l = 0 \implies m = 0$$

$$l = 1 \implies m = -1, 0, 1$$

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

- s è il numero quantico di spin. Esso ci dà informazioni sulla rotazione oraria o antioraria dell'elettrone attorno a se stesso. Può assumere valore pari $\pm \frac{1}{2}$

$$s = \frac{1}{2} \implies \text{rotazione oraria}$$

$$s = -\frac{1}{2} \implies \text{rotazione antioraria}$$

Per un atomo vale poi il **Principio di esclusione di Pauli**: in un orbitale non possono stare più di due elettroni, e se ce ne sono due devono avere spin opposto.

Un modo più completo per enunciarlo è il seguente:

"In un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano la stessa sequenza di numeri quantici."

In realtà stiamo dicendo la stessa cosa perché elettroni che stanno su orbitali diversi hanno i primi tre numeri quantici diversi, mentre elettroni che stanno nello stesso orbitale hanno i primi tre numeri quantici uguali ma spin opposto.

Poiché tali numeri nascono da esigenze matematiche e non sono imposti, è chiaro che la funzione d'onda dipende da essi: $\Psi \rightarrow \Psi(n, l, m, s)$.

2.2.5 Il simbolismo degli orbitali

Al posto dei numeri quantici si usa un simbolismo che li riassume:

- Se $l=0$ si parla di orbitale s.

In questo caso può essere solo $m=0$ e quindi si ha un solo tipo di orbitale s;

- Se $l=1$ si parla di orbitale p.

In questo caso $m=-1, 0, 1$ per cui ci sono tre tipi di orbitali p: p_x, p_y e p_z ;

- Se $l=2$ si parla di orbitale d.

In questo caso $m=-2, -1, 0, 1, 2$ per cui ci sono cinque tipi di orbitali d:

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}$ e d_{yz}

Tale classificazione vale $\forall n$, quindi avremo orbitale 1s, 2s, 3s ecc; orbitali 2p, 3p ecc.; orbitali 3d ecc.

2.2.6 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Il concetto di orbita quindi si perde, perché si è intuito che l'elettrone è interamente diffuso in una regione dello spazio. Da ciò segue che non abbiamo modo di conoscere con esattezza la sua posizione, e dunque si parla di probabilità (analogamente avviene per la velocità). Si introduce quindi il principio⁴ di indeterminazione di Heisenberg. Esso è legato alla conoscenza probabilistica di alcune grandezze ed è enunciato così:

”Il prodotto tra l'indeterminazione sulla posizione Δx e quella sulla quantità di moto Δp deve sempre essere maggiore o uguale di $\frac{\hbar}{4\pi}$ ”

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{4\pi}$$

Tale principio ci dice che se riusciamo a determinare la posizione con precisione elevata (il che significa commettere un errore piccolo), inevitabilmente crescerà l'errore che commetteremo sulla quantità di moto. Chiaramente vale anche il viceversa.

Può essere riscritto anche come

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

- Per particelle macroscopiche la massa è grande, perciò $\hbar/2m$ è piccolo e di conseguenza possiamo conoscere con buona precisione la loro velocità e posizione;
- Per particelle microscopiche la massa è piccola, perciò $\hbar/2m$ è molto grande e di conseguenza il prodotto tra le indeterminazioni su velocità e posizione, il che significa che se tentiamo di minimizzare uno dei due l'altro cresce di molto.

⁴È un principio perché non può essere dimostrato, ma che viene assunto vero in quanto non si è mai osservato un fenomeno che lo contraddicesse.

2.2.7 Le simmetrie degli orbitali

Le sequenze di numeri quantici ci danno energia e forma dell'orbitale (nel senso che ci dicono come varia la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo).

Per l'atomo di idrogeno vale quanto Bohr aveva già affermato, cioè che l'energia è quantizzata da n . Egli infatti affermava (col raggio di Bohr) che all'aumentare di n aumenta anche la distanza media elettrone-nucleo, cioè il limite esterno dell'orbitale.

Infatti all'aumentare di n l'energia dell'elettrone aumenta in valore assoluto (l'energia di uno stato legato è sempre negativa), e man mano che l'elettrone si allontana dall'atomo tende a zero.

Il numero quantico l dà la forma dell'orbitale. A seconda della forma, l'orbitale potrà avere delle superfici nodali:

DEF Superficie nodale: superficie dello spazio su cui la Ψ vale zero. Passando da una faccia all'altra della superficie, la funzione d'onda cambia segno.

Vediamo in dettaglio le varie simmetrie:

- $n = 1$.

Può essere soltanto $l = 0 \rightarrow$ simmetria sferica.

I valori di spin concessi sono 2, per cui avremo due sequenze

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = \frac{1}{2} \quad n = 1, l = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$$

Infatti nella prima riga della tavola periodica esistono solo due elementi: idrogeno ed elio.

- $n = 2$.

Se $l = 0$, la simmetria è sferica ma stavolta avremo anche una superficie nodale;

Se $l = 1 \rightarrow$ forma a doppia goccia + un piano nodale

$m = -1, 0, 1$. Per ogni valore assunto da m , s può valere $\pm \frac{1}{2}$, quindi 6 sequenze.
In totale per $n=2$ ci sono 8 possibilità, e infatti la seconda riga ha 8 elementi.

Anziché parlare di sequenze numeriche parleremo di orbitali, e diremo che l'idrogeno e l'elio hanno elettroni solo nell'orbitale 1s, litio e berillio⁵ nel 2s e a partire dal boro si iniziano a riempire i 2p, che essendo 3 possono contenere 6 elettroni in totale, perché in ogni orbitale possono stare due elettroni, uno avente spin $\frac{1}{2}$ e l'altro $-\frac{1}{2}$.

Il numero degli orbitali è determinato da l : fissato un certo valore di questo, avremo $2l + 1$ orientazioni:

- $l = 1 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ (gli orbitali p sono 3)
- $l = 2 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$ (gli orbitali d sono 5)
- $l = 3 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$ (gli orbitali f sono 7)

⁵Da qui in poi ci stiamo riferendo agli elettroni più esterni

2.2.8 Parte radiale e parte angolare

Gli orbitali s hanno simmetria sferica, cioè qualunque sia l'orientazione la probabilità di trovare l'elettrone è la stessa. Tutti gli altri orbitali invece hanno proprietà direzionali e ciò significa che hanno un'orientazione specifica rispetto agli assi cartesiani: i lobi degli orbitali puntano specificatamente in certe direzioni, e queste diverse orientazioni danno luogo ad un'ampia varietà di geometrie molecolari.

La funzione d'onda viene espressa in coordinate polari:

$$\Psi \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$$

Inoltre può essere fattorizzata nel prodotto tra una funzione che dipende solo da r , detta "parte radiale" $R(r)$ e una funzione che dipende solo dall'angolo detta "parte angolare" $\chi(\theta, \varphi)$:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\chi(\theta, \varphi)$$

In base all'orbitale la parte angolare ha sempre la stessa forma, mentre la parte radiale cambia in funzione del numero quantico principale.



(In figura: parte radiale dei vari orbitali)

- Per l'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno si ha un andamento tale da immaginarlo come una sfera che contiene l'elettrone, il quale è diffuso all'interno di tutta la sfera. Al centro vi è il nucleo, mentre come superficie esterna della sfera sceglieremo la superficie su cui la Ψ vale zero, perché abbiamo immaginato di accontentarci del 95% di probabilità di trovare l'elettrone, ed essa per l'orbitale s corrisponde al raggio di questa sfera, che Bohr aveva calcolato essere 0.529 Å.

- Il 2s lo immaginiamo con la stessa simmetria dell'1s, solo che stavolta avremo una prima sfera centrata nel nucleo in cui la Ψ è positiva, una superficie nodale e un'altra sfera più grande concentrica alla prima in cui la Ψ è negativa e la cui superficie esterna coincide anche qui col 95% di probabilità.
- Un orbitale 2p lungo un'asse viene rappresentato come due gocce che si uniscono per le due punte. In questo caso al centro il valore della Ψ è zero, mentre nei lobi aumenterà positivamente in uno e negativamente nell'altro.
- Un orbitale 3p è simile al 2p, solo che in esso vi è un'altra coppia di lobi che contiene i primi 2 (uno ciascuno).

Va da notare che se consideriamo solo le superfici più esterne si parla solo di orbitali s e p.

Per quanto riguarda la Ψ^2 dell'idrogeno:



- Per l'orbitale 1s essa non ha la parte negativa del grafico. Essa ha valore massimo sul nucleo, ma all'aumentare della distanza da questo diminuisce asintoticamente. Anche per essa si taglia al valore in cui abbiamo il 95% di probabilità, che corrisponderà al raggio dell'orbitale.

2.2.9 La densità di probabilità radiale

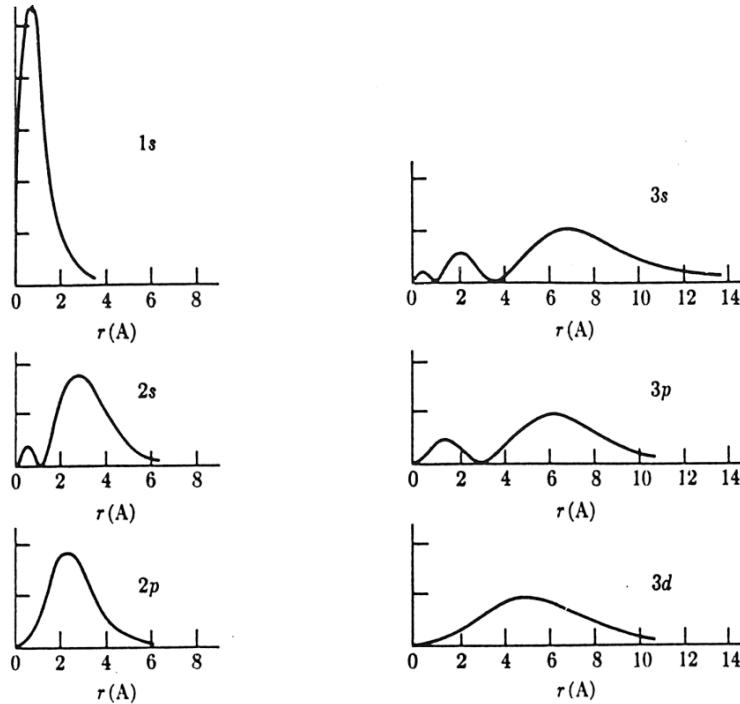
DEF Si dice probabilità radiale la parte radiale della Ψ al quadrato ($R^2(r)$).

DEF Si dice densità di probabilità radiale la probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico di raggio r e spessore infinitesimo dr centrato sul nucleo, ottenuta dal quadrato del modulo della parte radiale dell'orbitale.

Dall'analisi degli andamenti che si ottengono per i vari orbitali 1s, 2s ecc. si deducono le seguenti conclusioni:

- La densità di probabilità radiale mostra uno o più massimi (il loro numero è pari a $(n - l)$) e decade asintoticamente a zero a distanza infinita;

- Per uno stesso valore di l , il massimo principale della densità di probabilità radiale si sposta a distanza maggiore dal nucleo all'aumentare di n : in pratica, ciò significa che all'aumentare di n (cioè dell'energia), l'elettrone si trova mediamente più lontano del nucleo;
- Per uno stesso valore di n , il massimo principale della densità di probabilità radiale rimane approssimativamente a distanze dal nucleo simili al variare dei valori di l , quindi la distanza media dell'elettrone dal nucleo dipende poco da l ;
- Tuttavia, per uno stesso valore di n , in dipendenza da l vi sono altri massimi secondari di densità di probabilità radiale: la distanza dal nucleo di tali massimi secondari cresce con l . Ciò viene interpretato come una diversa capacità di penetrazione degli elettroni verso il nucleo: in particolare gli elettroni s hanno una capacità penetrativa maggiore di quella degli elettroni p , che a loro volta possono avvicinarsi al nucleo più efficacemente degli elettroni d e così via. Un altro modo di vedere tale fatto è che gli orbitali s risentono di più della carica nucleare.



(In figura: Densità di probabilità radiale per i vari orbitali)

Dai grafici possiamo capire quanto l'elettrone penetri fin dentro il nucleo.

Per l'atomo di idrogeno i vari orbitali a parità di n sono degeneri, cioè hanno la stessa energia in quanto essa è funzione solo di n . Ciò non vale più appena aumentano gli elettroni.

Partendo da queste considerazioni si spiega perché in atomi polielettronici gli orbitali s hanno energia più bassa rispetto agli altri. Moltiplicando il quadrato della funzione d'onda Ψ^2 per il volume elementare $dV = 4\pi r^2 dr$, è possibile calcolare la probabilità che un elettrone ha di trovarsi in uno spazio sferico definito dallo spessore dr della

sfera di raggio r . In particolare, usando la forma Pdr , risulta $P = 4\pi r^2 \Psi^2$ dove P è la **funzione di distribuzione radiale**.

Dovremo quindi ricordare che:

- Gli orbitali 3s hanno ulteriori massimi vicino al nucleo oltre quello esterno (sono 3);
- Quelli 3p hanno un ulteriore massimo;
- I 3d non ne hanno.

Siamo soliti descrivere gli orbitali chiudendo ad una data distanza l'orbitale stesso, ossia diamo una dimensione all'orbitale, non lo rappresentiamo come qualcosa di dimensione infinita perché ci accontentiamo che Ψ^2 sia 0.95.

2.2.10 Forma degli orbitali

- Forma dell'orbitale s: sferica



- Forma dell'orbitale p: due gocce o lobi. Essi sono di segno opposto e il segno segue quello degli assi.



- Forma degli orbitali d: sono tutti e 5 di forma diversa. Per ognuno di questi orbitali, lobi opposti hanno lo stesso segno.
 - L'orbitale d_{z^2} ha due lobi che giacciono lungo l'asse z, entrambi di segno positivo. Nel piano xy c'è una corona di segno negativo;



- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ha due lobi positivi lungo l'asse x e due lobi negativi lungo l'asse y;
- Gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} hanno lobi che giacciono fra gli assi.

I piani nelle immagini sono dei nodi perché su di essi la Ψ vale zero e quindi anche la Ψ^2 , cioè la probabilità di trovare elettroni è nulla.

Gli orbitali f iniziano a riempirsi nei lantanidi, il primo è il lantano.

2.2.11 L'influenza della carica nucleare

DEF Atomi idrogenoidi: atomi che hanno un solo elettrone, così come l'atomo di idrogeno. Per essi siamo capaci di studiarne l'equazione di Schrödinger e capire come influisca il nucleo con la sua carica.

Si osserva che all'aumentare della carica nucleare si contraggono gli orbitali, nonché la parte radiale della Ψ .

La carica nucleare fa aumentare drasticamente il potenziale di ionizzazione.

I valori energetici possono essere ottenuti dalla equazione di Schrödinger, correggendola:

$$E = \frac{-313.6(Z^2)}{n^2} = -\frac{RZ^2}{n^2}$$

dove 313.6 kcal/mol è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, che viene indicata anche con la costante di Rydberg R . Z è la carica nucleare.

A partire dall'elio ciò non vale più: i valori sperimentali dell'energia non coincidono e gli orbitali 2s e 2p non sono degeneri. Non si hanno quindi soluzioni analitiche.

Supponiamo per assurdo che non ci sia repulsione tra gli elettroni che occupano lo stesso orbitale, in questo caso il valore sperimentale dovrebbe coincidere con quello dato dall'equazione. Ciò che succede nella realtà è che gli elettroni si respingono l'un l'altro, destabilizzando il sistema (più è negativa l'energia, più stabile sarà il sistema) e pertanto è più facile strappare un elettrone (ricorda: l'energia di un elettrone in un dato orbitale è misurabile dal potenziale di ionizzazione di quell'orbitale). Ciò dipende dal fatto che gli elettroni non amano stare nello stesso orbitale, si respingono l'un l'altro in quanto aventi cariche dello stesso segno e per questo motivo il sistema è destabilizzato.

2.2.12 Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno

- 1s più vicini al nucleo ed energia più negativa.
- 2s e 2p degeneri (4 totali).

- 3s, 3p e 3d degeneri ($1s+3p+5d=9$ livelli).

Quando abbiamo a che fare con più elettroni questi livelli si separeranno in energia. Il motivo è che ci sono orbitali, cioè funzioni d'onda, che penetrano più vicino il nucleo, quindi gli elettroni che li occupano sentiranno l'intera carica nucleare, mentre orbitali più esterni, che penetrano meno nel nucleo, se occupati vedranno elettroni che sentono una carica nucleare inferiore, perché c'è un'azione di schermaggio da parte degli elettroni interni. Essendo meno legati, la loro energia è minore in valore assoluto.

2.2.13 La carica efficace

Con atomi polielettronici non c'è più la degenerazione dei livelli a parità di numero quantico principale, ma l'energia oltre che da n dipenderà anche da l .

Ricorda: l'energia di un elettrone in un dato orbitale equivale all'energia necessaria per strappare questi elettroni e ionizzare l'atomo usando l'equazione di Einstein per interpretare l'effetto fotoelettrico (inviamo una certa energia, misuriamo l'energia cinetica degli elettroni emessi e la differenza sarà il potenziale di ionizzazione. (Approssimazione di Koopmans: l'energia dell'elettrone di un orbitale è pari all'energia richiesta per ionizzare quegli elettroni)).

Per l'atomo di elio si ottiene, dall'equazione corretta, un potenziale di ionizzazione di -1254.4 kcal/mol per l'orbitale 1s, mentre sperimentalmente si trova un valore di -567 kcal/mol. Com'è possibile?

Si pensa subito al fatto che a causa della presenza di due elettroni nello stesso orbitale ci sia una forte energia repulsiva che destabilizza il sistema. Tale termine repulsivo non permette di risolvere l'equazione di Schrödinger.

Cerchiamo quindi di correggere ulteriormente l'equazione mettendo, al posto della carica Z , la carica effettiva o efficace Z^* . Ciò in pratica corrisponde al partire dal valore sperimentale osservato per valutare Z^* :

$$E = \frac{-313.6(Z^{*2})}{n^2} \implies -567.7 = -313.6 \frac{Z^{*2}}{1} \implies Z^* = 1.34$$

Noi invece ci aspettavamo $Z=2$, perché nell'elio abbiamo 2 protoni. La carica quindi risulta inferiore. Ciò significa che gli elettroni si schermano a vicenda dalla carica nucleare, e quindi anziché sentire la carica nucleare di 2 protoni ne avvertono una inferiore, pari a 1.34 protoni, quindi risultano meno legati.

Ciò vale per lo stato fondamentale dell'atomo di elio. Consideriamo adesso due casi in cui i due elettroni dell'elio si trovano su due orbitali diversi ma hanno spin paralleli:



Se costringessimo il sistema, pur avendo elettroni in orbitali diversi, ad accoppiare lo spin (cioè fare sì che un elettrone abbia spin $\frac{1}{2}$ e l'altro $-\frac{1}{2}$), il sistema sarebbe ancora meno stabile. Si dice che un sistema con elettroni spaiati tende ad avere la massima molteplicità di spin, ossia tende ad avere elettroni con spin paralleli. Se pensiamo di accoppiare due spin in orbitali diversi spendiamo energia.

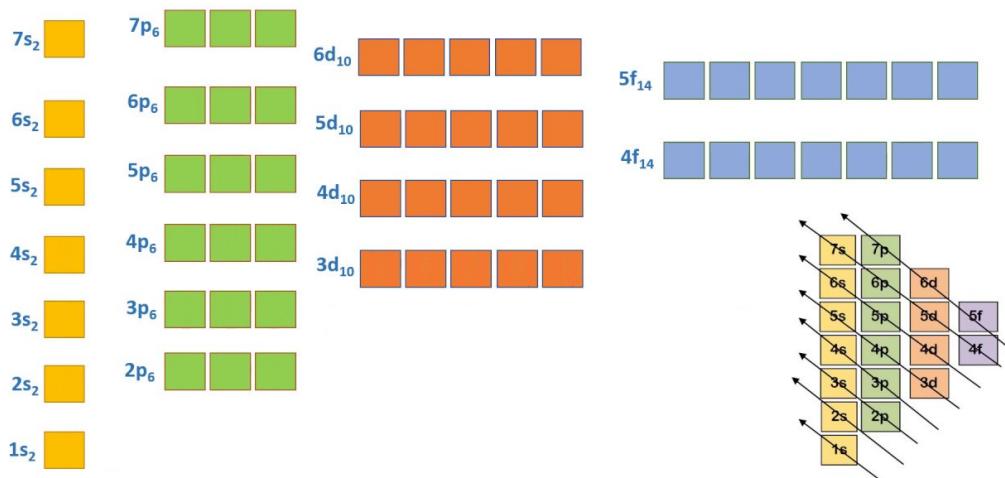


Per gli orbitali 2s e 2p, con i valori sperimentali dell'energia si ottengono valori di Z^* pari rispettivamente a 1.08 e 0.997 protoni, quindi l'elettrone 2s è fortemente schermato dalla carica nucleare dall'elettrone 1s, tant'è che sente poco più di 1 protone. Analogamente per l'elettrone 2p.

Si deduce che la carica nucleare sentita dagli elettroni esterni è inferiore rispetto al valore totale, perché gli elettroni interni schermano questi dall'influenza della carica nucleare.

Diventa quindi chiaro capire perché serve sapere quali orbitali siano stati occupati oltre quello esterno, perché se strappiamo elettroni iniziamo strappando quelli più esterni, la cui energia dipende anche da quali altri orbitali interni sono occupati, in quanto sarà più o meno schermato.

L'energia pertanto non dipende più solo dal numero quantico principale n , ma dipende sia da n che da l .



La differenza nella capacità di penetrazione determina la separazione in energia degli orbitali s, p, d ed f a parità numero quantico principale negli atomi polielettronici.

Quando $n=3$ si riempiono i livelli 3s e poi i 3p. Dopo ci aspetteremmo che l'elettrone successivo vada negli orbitali 3d, ma non è così.

Consideriamo l'argon. Con i suoi 18 elettroni si raggiunge la configurazione elettronica fatta così: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p.

Se passiamo al potassio che ha 19 elettroni, seguendo la logica di quella sequenza si penserebbe che ospiti il 19° elettrone in orbitali 3d (che in teoria sono quelli immediatamente disponibili dopo aver riempito i 3p) perché a stesso numero quantico, ma non è così: lo osserviamo nel 4s, lasciando quindi vuoti i 5 orbitali 3d.

Il motivo per cui si riempie prima tale livello, è che la sua densità di probabilità radiale ha un massimo principale più esterno rispetto al 3d, ma gli ulteriori massimi sono a distanze prossime a quelle del nucleo, pertanto gli elettroni 4s sentiranno l'intera carica nucleare molto di più di quanto la sentano gli elettroni 3d, e in conseguenza a ciò i 4s si riempiono prima dei 3d perché questi risentono di più del passaggio da 18 protoni nell'argon a 19 nel potassio e quindi si stabilizzano prima. Affinché la carica nucleare faccia abbassare in energia i livelli 3d si deve arrivare allo scandio, col quale si

stabilizzano e iniziano a riempirsi. Quando saranno riempiti (con lo zinco) si tornerà agli orbitali col numero quantico 4, ossia ai 4p.

L'ordine con cui si riempiono gli orbitali è quindi 3p, 4s, 3d e 4p.

Questa anomalia si ripercuote sui 4d, 5d, 4f, 5f ecc.

Gli effetti di questa sequenza energetica di orbitali sono

- La capacità di penetrazione di alcuni orbitali più vicino al nucleo, tanto da risentire dell'intera carica nucleare molto più di quanto non accada per livelli a numero quantico inferiore ma che non hanno massimi in prossimità del nucleo;
- Lo schermaggio degli elettroni interni nei confronti di quelli esterni dall'influenza della carica nucleare.

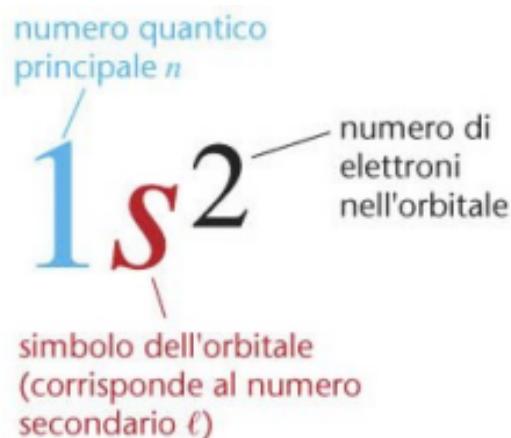
Va da ricordare che vige il principio di esclusione di Pauli, che afferma che un orbitale non può contenere più di due elettroni, per cui:

- Gli orbitali s possono contenere 2 elettroni
- Gli orbitali p possono contenere 6 elettroni
- Gli orbitali d possono contenere 10 elettroni
- Gli orbitali f possono contenere 14 elettroni

Gli atomi che contengono elettroni di tipo 4f si chiamano lantanidi. Prendono il nome dal primo elemento con elettroni di questo tipo, il lantano.

Gli atomi che contengono elettroni di tipo 5f si chiamano attinidi. Prendono il nome dal primo elemento con elettroni di questo tipo, l'attinio.

2.2.14 Notazione per la funzione d'onda



In questo caso con questa notazione stiamo dicendo che abbiamo due elettroni nell'orbitale 1s.

2.2.15 Alcune configurazioni elettroniche (perlopiù elementi di transizione)

Gli elementi di transizione hanno orbitali d parzialmente occupati. Ne segue che zinco, cadmio e mercurio non sono elementi di transizione perché completano i livelli d. L'ultimo elemento di transizione è il rame.

- Il potassio mostra un elettrone 4s e i 3d sono vuoti.
- Il calcio ha due elettroni 4s e i 3d sono vuoti.
- Lo scandio ha due elettroni 4s e il primo elettrone 3d (è il primo elemento di transizione).
- Il titanio ha due elettroni 4s e il secondo elettrone 3d ($4s^2 3d^2$).
- Il vanadio ha configurazione elettronica $4s^2 3d^3$.
- Il cromo anziché avere configurazione elettronica $4s^2 3d^4$ mostra una configurazione $4s^1 3d^5$. Questo perché gli orbitali d sono 5, e le configurazioni elettroniche d^0 (nessun elettrone d), d^5 (un elettrone per ogni orbitale) e d^{10} (orbitali d totalmente pieni) sono altamente stabili, quindi il cromo preferisce spostare un elettrone dai 4s ai 3d. Quello che succede è che un elettrone salta: mentre fino al vanadio avevamo l'orbitale 4s pieno, ora si svuota parzialmente in modo tale che i 6 elettroni figurino uno sull'orbitale s e 5 sul d.
- Il manganese ha configurazione $4s^2 3d^5$.
- Il ferro ha configurazione $4s^2 3d^6$.
- Il cobalto ha configurazione $4s^2 3d^7$.
- Il nichel ha configurazione $4s^2 3d^8$.
- Il rame, anziché mostrare configurazione $4s^2 3d^9$, sposta un elettrone di tipo s per riempire tutti gli orbitali d e arrivare quindi a d^{10} , ed ha quindi una configurazione elettronica $4s^1 3d^{10}$.

Le anomalie del cromo e del rame sono quindi dovute alla propensione ad avere gli orbitali d, rispettivamente, tutti singolarmente occupati e tutti pieni. Preferiscono dunque creare una lacuna negli orbitali 4s.

Questo fenomeno si ripete nel gruppo zinco, cadmio e mercurio e in quello cromo, molibdeno e tungsteno.

2.3 Proprietà periodiche

Osserviamo l'andamento di alcune quantità che dipendono dal riempimento con elettroni dei livelli di un atomo.

2.3.1 Raggio atomico

Questa grandezza è in teoria infinita, ma abbiamo deciso di assegnare un raggio ad ogni atomo e dire che il nucleo è sostanzialmente piccolissimo e le dimensioni dell'atomo sono dovute agli orbitali, quindi agli elettroni (in particolar modo a quelli più esterni, che poi sono quelli di valenza). Stiamo inoltre imponendo che la probabilità di trovare l'elettrone sia confinata entro un certo valore che riteniamo accettabile. Fare questo ragionamento ha senso, perché nell'istante in cui avessi una molecola, se essa è formata da due atomi a raggi infiniti, quale sarebbe la distanza di legame tra i due atomi? Sarebbe infinita, ma ciò non è vero, perché noi siamo in grado di misurare le distanze nucleari e le distanze interatomiche nelle molecole. Quindi l'assunzione di confinare le dimensioni dei raggi degli atomi e degli ioni ragionando sul concetto probabilistico è indispensabile, ed è ciò che i parametri metrici delle molecole ci suggeriscono, ossia possiamo fare misure di distanze interatomiche sia in solidi che in sistemi molecolari gassosi, e pertanto l'avere pensato che gli ioni abbiano dimensioni ben precise è più che ragionevole.



(In figura: raggio atomico in picometri (10^{-12} m))

Si osserva che i raggi degli atomi crescono all'aumentare del numero quantico principale n , in quanto l'energia dell'elettrone cresce in valore assoluto e dunque aumenta

la distanza elettrone-nucleo. Quindi scendendo lungo un gruppo il raggio atomico aumenta. Il motivo è che i livelli interni schermano molto gli elettroni esterni dalla carica nucleare, per cui questi ultimi non la sentono tutta ma solo una parte, col risultato di essere meno legati e quindi più distanti dal nucleo.

Alcuni elementi non rispettano questa regola, come ad esempio il gallio, la cui anomalia è causata dal fatto che esso è un metallo allo stato liquido a temperatura ambiente, per cui entrano in gioco altri fattori.

Lungo i periodi invece si nota esattamente il contrario: le dimensioni dell'atomo diminuiscono. Il motivo è che a differenza dei gruppi dove il fattore preponderante è n , qui lo è l'aumento di carica nucleare. Se la carica nucleare aumenta, ma n rimane uguale, gli elettroni si schermano poco reciprocamente e quindi l'aumento di carica nucleare fa sì che le dimensioni dell'atomo diminuiscano.

Quindi la carica nucleare:

- Si sente molto lungo un periodo perché gli elettroni a parità di n si schermano poco reciprocamente.
- Si sente meno lungo un gruppo perché i livelli interni sono pieni (quando si arriva al gas nobile abbiamo riempito tutti i livelli interni), e gli elettroni al loro interno schermano tantissimo quelli esterni dalla carica nucleare.

2.3.2 Raggio degli ioni

Quanto osservato per i raggi atomici in larga misura vale anche per i raggi degli ioni: crescono lungo un gruppo perché cresce il valore di n , mentre per quello che succede lungo un periodo bisogna ragionare in termini di stato d'ossidazione dato che abbiamo a che fare con ioni, e non ha senso confrontare ad esempio uno ione +1 con uno +2 o +3: dobbiamo confrontare ioni con la stessa carica. Infatti non avrebbe senso confrontare ad esempio l' N^{3-} con l' N : il primo ha acquistato elettroni, e risulta quindi più grande.



(In figura: Dimensioni di alcuni ioni comuni in picometri.)

Quindi quando si va lungo un periodo, per i raggi ionici bisogna fare ragionamenti che tengano conto della carica, mentre per un gruppo il ragionamento è più immediato: lungo esso le dimensioni aumentano così come aumentavano per gli atomi, perché all'interno di un gruppo si ha la stessa carica (Es 1° gruppo → un solo elettrone esterno. Se diventano ioni hanno tutti perso l'unico elettrone esterno, quindi sono tutti nella stessa situazione, avranno la configurazione elettronica del gas nobile che li precede, perché avevano un elettrone 2s, 3s, 4s ecc. da atomo, lo hanno perso e quindi hanno acquisito la configurazione dell'atomo che li precede, simile al gas nobile. Quindi ciò che osserviamo nel gas nobile lo riosserviamo nella sequenza. Analogamente si ragiona per gli elementi del secondo gruppo se perdono 2 elettroni, i quali avranno configurazione elettronica del gas nobile che li precede. Infine per gli elementi del terzo gruppo, se hanno stato di ossidazione +3 dobbiamo osservare lo stesso fenomeno. Se invece lo stato di ossidazione cambia la situazione si complica). Quindi quando si parla di raggi ionici si devono confrontare ioni con la stessa carica.

I lantanidi

I lantanidi sono elettroluminescenti, infatti gli schermi, i display, sono costruiti con essi. In essi si osserva che la dimensione dell'atomo diminuisce man mano che si va lungo la serie. Si parla dunque di "**contrazione lantanidica**", perché interviene un effetto relativistico: la massa di un elettrone aumenta nel momento in cui la sua velocità è prossima alla velocità della luce. Gli elettroni s e p degli elementi "pesanti" hanno aumenti di massa fino al 20%. Poiché il raggio di un atomo è inversamente proporzionale alla massa di un elettrone si osserva una diminuzione della dimensione degli atomi.

2.3.3 Potenziale di ionizzazione

Quando due elementi o due composti reagiscono tra loro, ciò che avviene è uno scambio di elettroni (scambio non significa cessione totale, ma in qualche modo c'è una messa in comune, una condivisione di elettroni, ossia cambia l'assetto elettronico degli atomi, si ha una struttura elettronica diversa, pertanto l'idea di perdere o di acquistare elettroni sono due situazioni limite valide solo per sistemi puramente ionici.) Ciò è da tenere a mente perché se un elemento ha i suoi elettroni esterni fortemente legati sarà poco reattivo, se si verifica il contrario sarà propenso a reagire.

In generale con potenziale di ionizzazione indichiamo l'idea concettuale di Einstein: l'energia necessaria per far sì che l'elettrone vinca l'attrazione elettrone-nucleo.

Oggi misurare il potenziale di ionizzazione è semplice: si strappano gli elettroni e si verifica l'energia richiesta, così da costruire la configurazione elettronica in funzione delle varie energie richieste.

Ragioniamo sull'aspetto formale di questo fenomeno: immaginiamo di avere un elemento e vogliamo che esso sia libero, cioè non abbia costrizioni di natura geometrica dovute ad un eventuale solido nel quale esso si trovi, in altre parole consideriamo atomi gassosi in sistemi rarefatti, in modo tale che il generico atomo o molecola sia effettivamente immaginabile come isolato e quindi non sottoposto ad alcun'altra interazione. A quest'atomo inviamo un'energia $h\nu$, e se è sufficiente l'atomo espellerà un elettrone e si caricherà positivamente perché avrà un eccesso di carica positiva:



È chiaro che M^+ ha un tempo di vita molto piccolo ed è difficile studiarlo perché è difficile fare misure con un tempo di vita basso, pertanto la probabilità che si abbia una seconda ionizzazione, ossia che inviando un'alta energia questa ionizzi M^+ ad M^{2+} è scarsa, ma supponendo che avvenga chiameremo l'energia necessaria potenziale di seconda ionizzazione PI_2



E così a crescere: terza, quarta ecc.

Va da notare che nei composti è più facile da ottenere una seconda ionizzazione, infatti si conoscono alcuni di questi che cedono anche 3 elettroni (soprattutto nei composti ionici).

ES 1



Il litio sta sotto l'idrogeno, quindi ha gli orbitali 1s totalmente pieni, e un terzo elettrone nell'orbitale 2s, quindi se volessimo strappargli questo elettrone esterno, avremmo:



L'energia richiesta non è elevatissima. Lo ione Li^+ avrà la configurazione elettronica dell'elio.

Se volessimo strappare un secondo elettrone al litio, stavolta dovremmo prenderlo dal livello 1s, a numero quantico inferiore, mentre il primo stava nel 2s, che è un orbitale di valenza perché è il più esterno, a numero quantico massimo per il litio. L'orbitale 1s è estremamente più vicino al nucleo, e il valore del potenziale di ionizzazione cambia drasticamente. Ciò dipende dal fatto che non stiamo strappando più elettroni di valenza ma *elettroni di core*, interni, ad un livello a numero quantico inferiore.

Se volessimo strappare anche il terzo ed ultimo elettrone del litio, l'energia richiesta aumenterebbe ulteriormente.

È quindi ragionevole pensare che, nei suoi composti, la reattività del litio sia confinata all'esistenza dello ione Li^+ , cioè nelle reazioni chimiche lavoriamo con gli elettroni di valenza, non riusciremo mai a coinvolgere così attivamente gli elettroni interni: essi sentiranno l'intorno chimico, ma non avremo stati di ossidazione che dipendono dal mettere in gioco anche elettroni a numero quantico inferiore, ossia elettroni interni.

ES 2

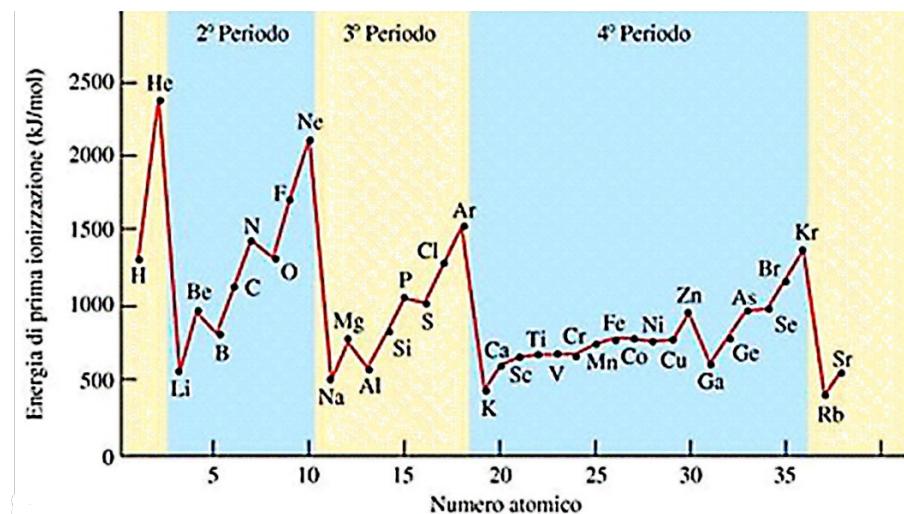


Il sodio sta sotto al litio, quindi ha esattamente la stessa configurazione elettronica esterna, con la differenza che il singolo elettrone esterno sta nell'orbitale 3s invece del 2s. Quindi l'energia di prima ionizzazione del sodio è minore di quella del litio perché questo elettrone è più esterno. Na^+ ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, il neon. Se volessimo strappare il secondo elettrone al sodio, dovremmo

strappare elettroni appartenenti ad un orbitale relativo ad un numero quantico inferiore e l'energia di ionizzazione aumenterebbe, stessa cosa per un terzo elettrone.

Risulta allora chiaro che, quando c'è un salto di numero quantico principale, le energie in gioco cambiano drasticamente e quando si fa reattività chimica si lavora sempre ed esclusivamente con gli elettroni di valenza, cioè quelli più esterni.

Osserviamo ora come vari, atomo per atomo, il potenziale di ionizzazione:



- L'idrogeno ha potenziale di prima ionizzazione di circa 1500 kJ/mol.
- L'elio richiede circa 2400 kJ/mol perché è aumentata di una unità il suo numero atomico (due protoni invece di uno che attraggono gli elettroni) per cui, pur essendo 2 gli elettroni 1s, si ha un aumento in energia.
- Il litio richiede circa 500 kJ/mol: l'energia richiesta crolla perché l'elettrone da ionizzare sta nell'orbitale 2s e gli elettroni nell'orbitale 1s schermano l'elettrone più esterno (nel 2s) dalla carica nucleare.
- Il berillio richiede invece più energia perché aumenta di una unità la carica nucleare ma l'elettrone più esterno si trova comunque nell'orbitale 2s, cioè stesso numero quantico principale del litio.
- Il boro richiede meno energia del berillio perché l'elettrone più esterno si trova nel 2p che è ancora meno legato del 2s.
- Per il carbonio serve più energia perché, nonostante l'elettrone più esterno si trovi nel 2p, la sua carica nucleare è aumentata.
- Analogamente per l'azoto perché gli orbitali 2p sono 3 e quindi col boro, carbonio e azoto si riempiono con un elettrone per orbitale con spin paralleli.
- Per l'ossigeno serve meno energia perché esso ha 4 elettroni negli orbitali 2p, per cui il quarto elettrone si posiziona in un orbitale che era già parzialmente occupato. Quindi un orbitale ha due elettroni, ma l'avere due elettroni nello stesso orbitale destabilizza il sistema perché i due elettroni si respingono (elettricamente): la repulsione tra i due elettroni fa sì che serva meno energia per ionizzare l'atomo.

- Per il fluoro nonostante riempiamo con un ulteriore elettrone (sono 5) gli orbitali p, la carica nucleare aumenta ed il suo effetto si sente di più, per cui è richiesta più energia.
- Per il neon questo effetto culmina perché si riempiono tutti gli orbitali p ma l'aumento di carica nucleare mi determina l'aumento, da ossigeno, fluoro a neon, del potenziale di ionizzazione.

Quanto detto si generalizza per ciascun periodo della tavola periodica. I valori maggiori di potenziali osservati sono quelli dei gas nobili: elio e neon. Dopo il neon crolla nuovamente il potenziale richiesto per ionizzare l'unico elettrone esterno del sodio, che sta nel 3s. Sebbene sia aumentata la carica nucleare, è aumentato pure il numero quantico principale e dunque l'elettrone è più esterno. Poi, come abbiamo visto per il berillio, osserviamo un aumento pure per il magnesio perché aumenta la carica nucleare. In seguito come per il boro l'energia di ionizzazione dell'alluminio diminuisce perché è il primo elemento del terzo periodo a contenere elettroni p. Poi come per il carbonio e azoto, l'energia sale per silicio e fosforo. Poi con lo zolfo scende come per l'ossigeno. Con zolfo, cloro e argon va a risalire come con ossigeno, fluoro e neon. Anche qui il valore più alto di energia è osservato per l'argon, un altro gas nobile, e così come per il litio osservavano il valore inferiore di energia di ionizzazione, noto che il sodio, che sta sotto il litio (che ha quindi stessa configurazione elettronica esterna), ha la minore energia di ionizzazione. E tutto si ripete partendo dal potassio. Quindi questo trend, che cambia con gli elementi di transizione, è generico ed è ragionevole averlo interpretato conoscendo le loro strutture elettroniche, ossia ci siamo accorti che semplici considerazioni che derivano dall'aver imparato quali siano le strutture elettroniche di questi atomi ci permettono di ragionare e razionalizzare le **proprietà periodiche**: raggio atomico, raggio ionico e potenziale di prima ionizzazione. Qui non c'è reattività chimica coinvolta, ma essa è tutta derivabile dalle strutture elettroniche dei sistemi interagenti, cioè in base al riempimento degli orbitali.

2.3.4 Affinità elettronica

L'affinità elettronica è un'altra proprietà che spieghiamo mediante le strutture elettroniche. È il contrario del potenziale di ionizzazione: col potenziale di ionizzazione inviamo energia per strappare elettroni, mentre con l'affinità elettronica diamo elettroni al sistema, il quale cede energia (nella maggior parte dei casi). Si parla quindi di energia liberata. Secondo la concezione termodinamica infatti, se un sistema acquista energia il ΔH è positivo, se cede energia all'ambiente circostante è negativo.

ES

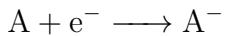


Il potenziale di ionizzazione è positivo perché noi diamo energia ad un sistema per strappargli un elettrone.



L'affinità elettronica è negativa: il sistema si stabilizza quando acquista l'elettrone e quindi cede energia.

DEF Affinità elettronica: è l'energia liberata (di norma) quando si forma uno ione negativo:

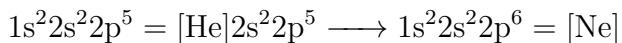


Riprendiamo l'esempio del fluoro: cedendogli un elettrone otteniamo uno ione negativo e la liberazione di energia. Si osserva che il potenziale di ionizzazione definito per l'anione è il fenomeno inverso, ossia se volessimo strappare un elettrone a F^- e farlo ridiventare fluoro neutro atomico, l'energia richiesta sarebbe la stessa di quella ceduta ma cambiata di segno. Quindi l'affinità elettronica corrisponde al potenziale di ionizzazione dell'anione.

Scendendo lungo un gruppo il valore di affinità elettronica diminuisce, cioè diventa meno negativo, mentre lungo un periodo diventa più negativo.

F	-3.45 eV
Cl	-3.61 eV
Br	-3.36 eV
I	-3.06 eV

Fluoro, cloro, bromo e iodio sono tutti alogeni, fanno quindi parte dello stesso gruppo. Per tutti eccetto il fluoro, si osserva che il valore di affinità elettronica diminuisce. Il motivo per cui il fluoro fa eccezione è perché lo ione fluoruro è piccolo rispetto agli ioni cloruro, bromuro e ioduro, e quindi a causa delle sue dimensioni le repulsioni elettroniche dovute agli elettroni sono incisive tanto che il suo valore scarta da quello che è l'andamento. Nello specifico il fluoro ha 7 elettroni esterni, $2s^22p^5$, più gli elettroni interni che possiamo dire ($1s^2$) o dire che ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, più gli altri. Quando diventa negativo acquista un ultimo (e non può acquistarne di più) elettrone per completare il riempimento dei suoi orbitali di valenza: 2s e 2p pieni adesso (2 elettroni nel 2s e 6 nel 2p). Così assume la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue:



Quindi l'alogenuro, cioè l'alogeno negativo, ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue. Analogamente il cloro: esso ha pieni gli orbitali 1s, 2s e 2p, cioè ha piena la configurazione del gas nobile neon e poi ha 7 elettroni, due di tipo 3s e cinque di tipo 3p. Se diventa negativo completa i livelli p che conterranno in totale 6 elettroni, e a questo punto avrà la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue, l'argon:



Risulta quindi chiaro quali siano gli elementi che preferiscono perdere elettroni o acquistarli: il fluoro ha 7 elettroni esterni, la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue è ad otto elettroni e quindi ne vuole acquistare uno. Ecco perché il valore di affinità elettronica del fluoro è elevatissimo. Lo stesso dicesi per il cloro, ossia si tratta di numeri molto grandi perché giustificati dalla forte tendenza di questi atomi ad assumere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che li segue con l'acquisto di un unico elettrone.

Se dovessimo invece ragionare con l'affinità elettronica del sodio o del potassio, essi non hanno molta tendenza ad acquistare elettroni: il sodio vorrebbe raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede cedendo un elettrone, non acquistandone 7. Quindi l'affinità elettronica del sodio, che è l'energia che esso emette quando acquista un elettrone, non ce la aspettiamo così grande. Quelli che hanno il valore maggiore sono infatti fluoro e cloro, ossia gli alogeni, perché con un elettrone raggiungono la configurazione elettronica esterna completa, mentre gli elementi a valori più bassi sono litio, berillio, sodio, magnesio ... ossia sono quegli elementi che preferiscono perdere elettroni piuttosto che acquistarli.



Abbiamo detto che con l'acquisto di elettroni di norma viene ceduta energia, ma non è sempre così. Ad esempio;

- Lo zinco, se acquista un elettrone non libera energia perché con lo zinco avevamo completato i livelli $4s^23d^{10}$, ed avendo i livelli pieni dovrebbe usare quelli suoi vuoti 4p per ospitare l'elettrone, ma a quale scopo se ha già i livelli pieni? Ossia: l'obiettivo è riempire i livelli esterni, che lo zinco ha pieni. Quindi perché dovrebbe cedere energia per acquistare un elettrone? Al contrario, fatichiamo a cedere un elettrone allo zinco;
- Il manganese ha 7 elettroni esterni, cioè ha 2 elettroni nei 4s (potassio e calcio) e 5 elettroni (uno ciascuno) sui 3d. Trovandosi in una situazione in cui ha i livelli d tutti singolarmente occupati, non gradisce molto ricevere un ulteriore elettrone che andrà ad occupare un livello già parzialmente occupato;
- Berillio, magnesio e calcio hanno come livello esterno rispettivamente 2s, 3s e 4s, i quali sono totalmente occupati. L'ulteriore elettrone, se ceduto ad essi, dovrà andare ad occupare orbitali di tipo p. Poiché hanno gli orbitali esterni pieni, non cedono energia, al contrario spendiamo energia per fargli acquistare questo elettrone.

Dunque l'affinità elettronica è un'energia di norma liberata. Essa viene liberata quando si forma lo ione negativo. Se vogliamo giustificare questi numeri dobbiamo vedere la tendenza che ogni atomo ha a formare lo ione negativo, cioè la tendenza ad acquistare un elettrone: poiché c'è una tendenza ad avere gli orbitali esterni pieni (**regola dell'ottetto**), se acquistando quel dato elettrone i suoi orbitali esterni diventano totalmente pieni, o si avvicina di molto a questa situazione, allora questi atomi avranno una buona affinità elettronica, ossia libereranno una elevata quantità di energia nel formare l'anione, altrimenti le energie saranno molto contenute, e in qualche caso addirittura non liberano affatto energia.

2.3.5 Excursus: perché il fosforo presenta un'eccezione e l'azoto no?

L'azoto ha come orbitali esterni i 2s e i 2p. Il suo orbitale successivo è il 3s. Il fosforo ha come orbitali esterni, partendo dal sodio, 3s, 3p e, sebbene non si riempiano perché prima si riempiono i 4s, a parità di numero quantico dopo i 3p ci sono i 3d, ossia il fosforo ha orbitali 3d virtuali a bassa energia che si pensa siano parzialmente coinvolti (anche se vuoti, virtuali, ma a bassa energia perché di valenza), cosa che non ha l'azoto. Quindi tra azoto e fosforo c'è una profonda differenza di comportamento anche nella comune reattività, infatti le ammine (composti contenenti azoto) reagiscono un po' con tutti gli elementi che conosciamo, mentre le fosfine (composti contenenti fosforo) quasi esclusivamente con gli elementi di transizione, ossia c'è un chimismo (=fenomeno dovuto a cause chimiche) profondo perché alcuni di questi orbitali si riempiono dopo, ma sono a numero quantico 3, ossia sono di valenza per il fosforo, ma non esistono per l'azoto, cioè l'azoto completa i suoi livelli con i p. Il fosforo ha riempiti orbitali s e p, ma ha a disposizione anche i d. In questo caso non è che stiamo coinvolgendo i d nel cedere un elettrone in più all'azoto e al fosforo, ma formalmente quando si studiano le energie dei sistemi degli atomi si fa la "interazione di configurazione", ossia nello scrivere l'equazione d'onda dello stato fondamentale ci accorgiamo che se vogliamo dare una descrizione precisa e vogliamo una soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger i cui numeri siano ragionevoli rispetto ai dati sperimentali, dobbiamo inserire una piccola percentuale di stati eccitati che ci accorgiamo effettivamente essere coinvolti nella descrizione della funzione d'onda totale, ossia eventuali stati eccitati contribuiscono in una piccola proporzione nell'espressione della funzione d'onda globale, quindi non possiamo dire che se volessimo studiare perfettamente la struttura elettronica dell'azoto ci basta considerare gli elettroni 2s e 2p, certamente metteremmo i 3s pur non avendoli, perché la probabilità che parte di questi elettroni possano essere per una piccolissima parte del loro tempo anche in orbitali vuoti, virtuali, non è zero. Ciò diventa incisivo per il fosforo, perché per esso gli orbitali 3d sono vuoti, virtuali, ma allo stesso numero quantico principale e quindi se volessimo descrivere bene la configurazione elettronica di un composto del fosforo sappiamo che dobbiamo indispensabilmente inserire anche i suoi orbitali 3d, altrimenti il sistema non andrà mai a "convergenza", ossia non troveremo mai delle espressioni di energia ragionevoli, perché questi orbitali, che per noi sono vuoti e quindi non coinvolti nella reattività, devono essere considerati. Se dobbiamo descrivere bene la funzione d'onda, magari il 90% di Ψ sarà data dagli stati fondamentali che sono quelli dovuti all'orbitale di valenza, ma c'è una piccola percentuale di livelli virtuali che dobbiamo coinvolgere nella descrizione della funzione d'onda totale del si-

stema, altrimenti non otterremo dati affidabili, ovvero: abbiamo dei dati sperimentali, cerchiamo di simulare con un calcolo teorico questi dati e ci accorgiamo che effettivamente troveremo un buon accordo quando descriviamo benissimo la funzione d'onda per questi atomi e descriverla benissimo significa aggiungere con certezza orbitali in teoria vuoti ma che alla fine, con una certa proporzione, contribuiscono al legame chimico.

Dunque l'azoto nei fatti ha 3 elettroni sui 3 orbitali p, quindi per ogni orbitale p, il quarto elettrone creerà un disturbo, perché andrà ad occupare un orbitale già parzialmente occupato (qui si parla di orbitali 2p).

Nel fosforo ci sono orbitali 3p e il disturbo sarà più contenuto in quanto tali orbitali sono più espansi, cosa che implica che l'interazione tra due elettroni sia meno incisiva.

2.3.6 Energia di legame

Con energia di legame etichettiamo, immaginando di avere due o più atomi legati fra loro, l'energia minima richiesta per rompere quel legame. Si parla quindi di energia di dissociazione.

Quando parliamo di dissociazione immaginiamo che essa sia omolitica, cioè non si generano cariche rompendo il legame. Se quindi immaginiamo un legame formato da due elettroni, immaginiamo che questi due elettroni vadano uno ad un atomo e uno all'altro atomo.

Esempi di dissociazione senza carica:



Gli ultimi 3 esempi sono energie idrogeno-ossigeno e sono tutti e tre composti che immaginiamo di rompere in modo tale da avere un frammento più un atomo di idrogeno (rompendo un legame ossigeno-idrogeno).

Si nota che queste energie sono abbastanza simili, addirittura possiamo pensare di fare una media e dire che il valore dell'energia di legame tra ossigeno e idrogeno è in media di circa 108 kcal/mol:

$$\overline{D}(O-H)=108 \text{ kcal/mol}$$

Possiamo fare la stessa cosa per esempio per il legame tra carbonio e idrogeno (legame C-H) in composti diversi:



In base alle varie misure, si ottiene che in media l'energia di legame carbonio-idrogeno è 97 kcal/mol

$$\overline{D}(C-H)=97 \text{ kcal/mol}$$

C'è quindi un modo ragionevole per stimare in modo abbastanza generale le energie richieste per rompere alcuni legami.

2.3.7 Scala di elettronegatività di Pauling

DEF L'elettronegatività è la tendenza che ha più o meno un atomo ad attrarre la carica di legame su se stesso.

Ci sono molte scale di elettronegatività, principalmente tratteremo quella di Pauling ma anche quella di Mulliken. Essendo una tendenza, l'elettronegatività è una quantità che non ha una unità di misura. Ciononostante partiamo da precisi valori sperimentali, che sono le energie di legame di cui abbiamo appena parlato, o meglio le entalpie di legame. Partiamo quindi da valori che hanno una precisa unità di misura, ma alla fine, di proposito, si fa in modo di avere delle quantità adimensionali.

Consideriamo due atomi A e B diversi. Immaginiamo che si formi un legame tra essi (parliamo di legame covalente, per evitare sistemi ionici). Ciò che si nota è che in genere il legame tra A e B è più forte dei legami che si formano tra due atomi di tipo A o due atomi di tipo B, cioè le molecole omonucleari AA e BB hanno energie in genere inferiori a quella osservata nella molecola AB. Si è allora pensato che questa differenza di energia (chiamiamola "eccesso di energia") sia dovuta al fatto che intervengono scambi di elettroni, ossia qualche atomo preferisce attrarre su di sé più dell'altro gli elettroni in gioco nel legame chimico tra A e B, cioè A o B è più propenso ad attrarre su di sé la carica degli elettroni di legame. Si parla di "forme ioniche", non in senso totale, cioè non c'è cessione totale dell'elettrone ma solo parziale dislocamento della carica di legame.

Pauling allora fece questa assunzione: chiamata χ l'elettronegatività, χ_A sarà l'elettronegatività relativa all'atomo A e χ_B quella relativa all'atomo B. Consideriamone la differenza in valore assoluto: essa sarà uguale alla radice quadrata dell'energia di dissociazione della molecola AB meno la media tra l'energia di dissociazione della molecola AA e quella della molecola BB. Poiché Pauling esprimeva i valori di energia in elettronvolt, per ottenere un numero adimensionale si divide per un elettronvolt:

$$|\chi_A - \chi_B| = (eV)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_d(AB) - \frac{E_d(AA) + E_d(BB)}{2}}$$

A questo punto Pauling prese l'idrogeno come riferimento, assegnandogli arbitrariamente valore di elettronegatività pari a 2.1 (in modo tale da avere come valore del fluoro un numero intero). Avendo un riferimento si può calcolare l'elettronegatività per tutti gli altri atomi, ottenendo così una scala di elettronegatività che vede il fluoro come elemento più elettronegativo (il suo valore è 4). Infatti elevatissima affinità elettronica implica elevatissima elettronegatività: quell'elemento che cede tantissima energia quando acquista un elettrone è l'elemento che tende di più ad attrarre su di sé la carica degli elettroni di legame, spostandola sul suo nucleo.

La scala di Pauling è la più usata. Vi è poi la **scala di Mulliken**, definita come la media aritmetica tra il potenziale di ionizzazione I e l'affinità elettronica E_A :

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_A + I)$$

Capitolo 3

Il legame chimico

3.1 Il formalismo di Lewis

Utilizzeremo il formalismo di Lewis per descrivere il legame in molecole semplici perché i risultati spesso sono confrontabili con quelli delle teorie più sofisticate, cioè in molti casi il formalismo di Lewis descrive bene il legame chimico.

3.1.1 Rappresentazione grafica

Immaginiamo di avere due atomi A e B legati tra loro con un legame semplice. Questo legame si rappresenta con una lineetta che unisce A e B e immaginiamo che sia dovuto a una coppia di elettroni. Gli elettroni esterni che invece non partecipano ai legami vengono raffigurati con dei puntini.

ES:



Facciamo attenzione alla disposizione dei puntini successivamente al carbonio: il carbonio ha 4 elettroni esterni, quindi abbiamo 4 punti a 90° l'uno dall'altro. Nell'istante in cui il numero di elettroni è superiore a 4, gli elettroni iniziano ad accoppiarsi, quindi l'azoto avrà una coppia di elettroni e tre elettroni spaiati, l'ossigeno due coppie di elettroni e due elettroni spaiati, il fluoro tre coppie di elettroni e un elettrone spaiato, il neon quattro coppie di elettroni.

Stiamo quindi parlando soltanto degli elettroni di valenza, non di quelli interni.

Quindi, dopo aver messo un puntino su ogni "lato" a 90° l'uno dall'altro (e ci arriviamo col carbonio) iniziamo ad appaiare questi elettroni in modo tale da formare delle coppie che arrivano ad essere 4 col neon. Va poi da ricordare che il fondamento di questa teoria sta nel fatto che per gli elementi che stiamo considerando il numero di elettroni esterni tende ad assumere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che segue questi elementi, ossia questi elementi tenderanno in qualche modo ad avere una configurazione

elettronica esterna tipo gas nobile. In altre parole, gli elementi perdono o acquistano elettroni in modo tale da raggiungere la configurazione esterna del gas nobile. Tale comportamento prende il nome di **regola dell'ottetto**:

”Gli atomi, nel legarsi tra loro, perdono, acquistano o cedono elettroni per raggiungere uno strato esterno di 8 elettroni. Gli atomi tendono a fare ciò per assumere la configurazione del gas nobile più vicino”.

Tale regola vale per elementi del secondo e del terzo periodo e per una gran parte degli altri in composti semplici.

ES.1 LiF

Consideriamo il fluoruro di litio. Il litio ha un solo elettrone esterno di valenza, l'elettrone 2s. Il fluoro appartiene al settimo gruppo e ha quindi 7 elettroni esterni, che sono 2 elettroni 2s e 5 elettroni 2p ($2s^2 2p^5$), quindi per entrambi gli elementi gli elettroni 1s non sono di valenza.

Immaginiamo che la molecola LiF sia rappresentabile come un sistema puramente ionico nel quale il litio abbia ceduto il suo unico elettrone esterno al fluoro:



Dopo la freccia il litio non ha più l'elettrone 2s (quindi gli orbitali 2s e 2p sono tutti vuoti). Il fluoro invece ha acquistato questo elettrone ceduto dal litio e adesso ha i livelli 2p pieni, quindi su di esso abbiamo 8 elettroni di valenza, cioè esterni: 2 nel livello 2s e 6 nei tre livelli 2p. In questo modo raggiunge quindi l'ottetto. Il litio, avendo perso l'unico suo elettrone esterno 2s, ha assunto la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede, cioè l'elio.

Quindi nel sistema LiF sia il litio, rappresentato in forma cationica, che il fluoro, rappresentato in forma anionica, si trovano ad avere la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede (litio) o che lo segue (fluoro). Utilizzando il formalismo di Lewis si vede come il litio abbia formalmente ceduto un elettrone al fluoro e su quest'ultimo si abbiano 4 coppie, ossia 8 elettroni esterni.

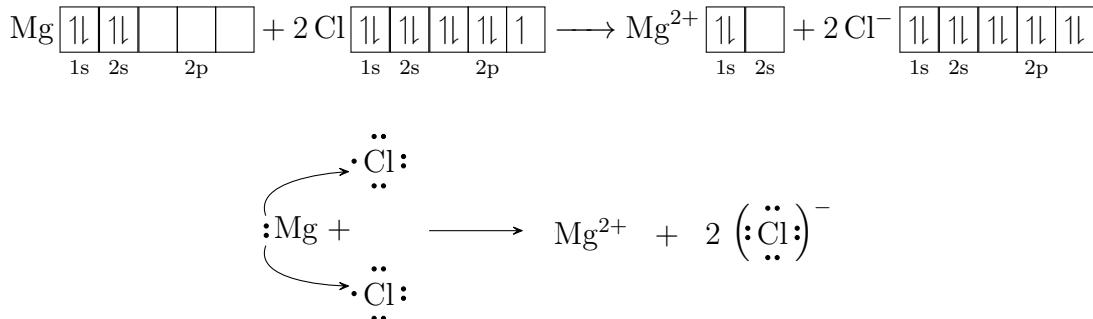
Questo esempio ci indica il modo di ragionare per ottenere le strutture di Lewis.

Attenzione! Il formalismo di Lewis non ci permette di ragionare sulle geometrie delle molecole: non ci sono dati che ci permettono di dire qualcosa sulle geometrie. Anche se scriveremo delle molecole tutte su un piano, questo approccio non rappresenta una disposizione spaziale della molecola che andremo a scrivere/disegnare.

ES.2 MgCl₂

Il magnesio è un elemento del secondo gruppo, ed ha 2 elettroni di tipo s. I suoi orbitali di tipo p sono totalmente vuoti. Il cloro invece è un alogeno, cioè appartiene al 7° gruppo ed ha quindi sette elettroni esterni: due nel livello 2s e cinque nel livello 2p.

Immaginiamo che il sistema sia puramente ionico. Sotto questa ipotesi ciò che avviene è che i due elettroni del magnesio vengono ceduti a due diversi atomi di cloro, i quali hanno ciascuno sette elettroni esterni, e in questo modo raggiungono l'ottetto:



Ciò significa che stiamo immaginando che il magnesio perda totalmente due elettroni di tipo s, per cui avrà una carica due volte positiva, e il cloro acquisti un elettrone donato dal magnesio per completare il riempimento dei suoi livelli p. Ovviamente, se il magnesio cede due elettroni e il cloro può acquistarne solo uno, serviranno due atomi di cloro, i quali diventeranno due anioni cloruro.

3.1.2 Eccezioni alla regola dell'ottetto

La regola dell'ottetto parte dall'idea che riempire totalmente i livelli di valenza conferisca elevata stabilità al sistema. Quindi, ragionando in termini di blocco s e p, questo significa avere al massimo otto elettroni esterni, perché nei livelli s e p in totale riusciamo a mettere 8 elettroni. Tuttavia per alcuni composti essa non vale più:

- Per gli elementi di transizione e i loro sistemi molecolari si parla di **regola dei 18 elettroni**. Tali elementi presentano orbitali 4s, 3d e 4p. Ciò significa che possono ospitare 2 elettroni sui 4s, 10 elettroni sui 3d e 6 elettroni sui 4p, per un totale di 18 elettroni.
- Ci sono molecole che non hanno la struttura tale da raggiungere la somma degli elettroni pari a 8. Ad esempio la molecola H₂, due atomi di idrogeno che danno luogo alla sua forma molecolare, avrà un totale di due elettroni, in quanto l'atomo di idrogeno ne possiede solo uno. Altri esempi sono gli idruri: LiH, BeH₂.
- Ci sono molecole che presentano un numero di elettroni superiore a 8. In questi casi si parla di **valenza espansa**.
- Ci sono infine vari casi in cui il numero di elettroni è dispari, per cui ovviamente non può essere 8.

3.1.3 Criteri per scrivere le strutture di Lewis

- L'atomo di idrogeno è sempre un atomo terminale, quindi in molecole con più atomi sappiamo per certo che l'atomo di idrogeno non andrà al centro;
- L'atomo che presenta la più bassa elettronegatività (esclusi H e ioni metallici) è quello centrale e gli altri vanno disposti attorno ad esso. Se quindi ad esempio in una molecola avessimo carbonio e ossigeno, al centro ci starebbe il carbonio perché l'ossigeno è più elettronegativo di questo e quindi non si mette al centro. Se avessimo zolfo e ossigeno, metteremmo lo zolfo al centro e l'ossigeno ai lati;
- Si dispongono gli atomi restanti attorno (tenendo presente che non c'è una regola su come metterli attorno, perché non stiamo ragionando sulla reale geometria, che questa teoria non ci permette di vedere)
- Si considera il numero totale di elettroni di valenza, tenendo conto di eventuali cariche formali (ioni). Cioè: contiamo tutti gli elettroni di valenza di tutti gli atomi e li sommiamo, in modo tale da sapere quanti siano gli elettroni totali di valenza della molecola. Se poi il sistema molecolare fosse carico ne dovremmo tenere conto, ossia se ha una carica n volte negativa dovremo aggiungere n elettroni al conteggio, se avesse carica m volte positiva dovremo sottrarre m elettroni;
- Si uniscono gli atomi attorno a quello centrale con un legame singolo (detto legame σ), formato da una coppia di elettroni, che immagino essere la rappresentazione di una coppia di elettroni di legame.
- Si sottrae, dal numero di elettroni totali, quelli usati per i legami semplici σ ;
- Le coppie di elettroni restanti vanno assegnate agli atomi esterni, tentando di far raggiungere ad ognuno di questi l'ottetto elettronico. Se continuano ad avanzarne anche dopo che tutti gli elettroni esterni hanno raggiunto l'ottetto, li assegniamo all'atomo centrale.
- Se dopo quest'ultima operazione l'atomo centrale non risulta ancora circondato da quattro coppie elettroniche, si trasformano alcuni doppietti degli atomi periferici, cioè alcune coppie di elettroni degli atomi esterni, in doppi legami, con l'obiettivo di far raggiungere anche all'atomo centrale l'ottetto elettronico. Secondo questa teoria, se i legami iniziali erano etichettati legami semplici di tipo σ , i successivi (cioè laddove avremo per esempio un doppio legame) verranno etichettati legami π (presenti in genere con atomi quali C, N, O ed S).

Per quanto riguarda gli orbitali: orbitale di natura σ significa che c'è densità di carica lungo l'asse di legame, cioè lungo la congiungente dei due nuclei; orbitale di natura π significa che lungo l'asse di legame ci sarà un piano nodale.

Attenzione! La regola di Lewis per cui il secondo legame che si forma è di tipo π non è sempre vera, infatti ci sono alcune molecole in cui sono presenti due legami, ma non è vero che sono uno σ e uno π . Una di queste è la molecola C₂, in cui i due atomi di carbonio sono legati da un doppio legame ed entrambi i legami hanno natura π .

Come abbiamo visto si lavora solo con gli elettroni di valenza. Va da ricordare che:

- Gli elementi del 1° gruppo hanno un solo elettrone di valenza;
- Quelli del 2° gruppo ne hanno due;
- Quelli del 3° gruppo ne hanno tre;
- Quelli del 4° gruppo ne hanno quattro;
- Così via

Se quindi volessimo sapere ad esempio quanti elettroni di valenza ha il silicio, come scriviamo la configurazione elettronica?

Il silicio ha pieni gli orbitali 1s, 2s e 2p. Ha poi come elettroni di valenza i 3s e i 3p. In particolare il silicio sta sotto il carbonio¹, quindi esso avrà due elettroni nei livelli 3s e due elettroni sui 3p (come il carbonio, che ha configurazione 2s²2p²). Inoltre la configurazione 1s²2s²2p⁶3s²3p² può essere scritta come configurazione del neon (che è il gas nobile che precede il silicio) più i suoi elettroni di valenza: [Ne]3s²3p².

3.1.4 Esempi

ES.1 N₂ n.e.=10 (numero di elettroni di valenza)

L'azoto appartiene al quinto gruppo (azoto, fosforo, arsenico, antimonio e bismuto), quindi i suoi elettroni di valenza sono 5: due di tipo s e tre di tipo p. Avendone due atomi, in totale avremo 10 elettroni.

Avendo solo due atomi dello stesso tipo, non si pone il problema di chi porre al centro, si possono considerare come due punti uniti da una linea, quindi li mettiamo accanto e li uniamo con un segmento che rappresenta un legame, il quale è costituito da una coppia di elettroni:



Ciò significa che adesso restano 8 elettroni, che dovremo distribuire a coppie sui due atomi. Riusciamo a mettere due coppie su un azoto e due coppie sull'altro.

A questo punto contiamo gli elettroni su ogni atomo. Va da notare che i due elettroni impiegati nel legame contano come 2 elettroni per ciascun atomo, per cui per entrambi avremo 4 elettroni dati da due coppie più due elettroni di legame, per un totale di 6. Entrambi gli atomi di azoto quindi non raggiungono l'ottetto. Siccome la formula di Lewis prevede che ci siano 8 elettroni attorno a tutti gli atomi andiamo avanti: per ognuno dei due atomi, trasformiamo un doppietto in un doppio legame:



Se trasformassimo un solo doppietto in doppio legame (ad esempio uno dell'azoto a sinistra), sull'atomo a sinistra avremmo 2 elettroni dati dai doppietti più 4 elettroni di legame, quindi il totale è ancora 6 e l'ottetto non è stato raggiunto, sull'atomo a destra invece avremmo 4 elettroni dai doppietti più 4 di legame, dunque il totale è 8: l'ottetto è stato raggiunto.

¹La sequenza è: carbonio, silicio, germanio, stagno e piombo.

Per far raggiungere l'ottetto anche all'azoto a sinistra, trasformiamo un doppietto dell'atomo a destra in un legame. Così facendo avremo un triplo legame tra i due atomi di azoto e un solo doppietto su ciascuno di esso:



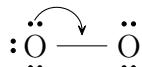
A questo punto entrambi gli atomi hanno raggiunto l'ottetto, perché ambedue avranno 6 elettroni dai legami e 2 dai doppietti, per un totale di 8.

ES.2 O₂ n.e.=12

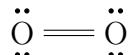
L'ossigeno è al sesto gruppo quindi ha 6 elettroni esterni, avendone due atomi in totale ci sono 12 elettroni. Mettiamo accanto i due atomi e li uniamo con un legame che consuma 2 elettroni:



I 10 elettroni restanti vanno distribuiti a coppie tra i due atomi. Mettiamo una coppia su un ossigeno e una sull'altro. Restano 6 elettroni. Se diamo ancora una coppia ciascuno resta una coppia, che assegniamo in modo arbitrario ad uno dei due, ad esempio a quello sinistro. In questo modo un atomo di ossigeno avrà 8 elettroni (3 coppie più 2 di legame) e raggiunge l'ottetto, l'altro ha 6 elettroni (2 coppie più 2 di legame) e non lo raggiunge.



Trasformiamo allora uno dei doppietti dell'ossigeno che ne ha 3 in doppio legame:



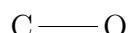
Contando adesso gli elettroni, sia a sinistra che a destra avremo attorno 8 elettroni (2 coppie più 4 di legame)

Va da notare che non potevamo prevedere che un sistema a 10 elettroni quale N₂, mostrasse un triplo legame, mentre un sistema a 12 elettroni quale O₂ mostrasse un doppio legame. Questa regola quindi ci permette di scrivere le formule di struttura delle molecole.

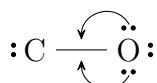
ES.3 CO n.e.=10

Il monossido di carbonio è formato da un atomo di carbonio, che è del quarto gruppo e ha 4 elettroni di valenza, e da un atomo di ossigeno, che è del sesto gruppo e ha 6 elettroni di valenza, per un totale di 10 come nel caso di N₂, quindi ci troveremo in una situazione analoga.

Per prima cosa scriviamo il carbonio e l'ossigeno e li leghiamo con un legame semplice



Abbiamo consumato due elettroni, quindi ne restano 8. Essendoci atomi diversi, si inizia ad assegnare doppietti all'atomo più elettronegativo fin quando non raggiunge l'ottetto. In questo caso l'ossigeno è più elettronegativo, quindi ad esso assegniamo 3 coppie e solo dopo la coppia che resta la mettiamo sul carbonio



L'ossigeno qui ha già raggiunto l'ottetto (tre coppie e un legame semplice), mentre il carbonio ha solo 4 elettroni (un doppietto e un legame semplice).

Allora trasformiamo dapprima un doppietto dell'ossigeno in legame, ma così facendo il carbonio non raggiunge ancora l'ottetto, dunque trasformiamo anche un secondo doppietto in legame. In questo modo otterremo un triplo legame e ci sarà un doppietto sul carbonio e uno sull'ossigeno:



L'ottetto è così raggiunto per entrambi gli atomi (un doppietto e 6 elettroni di legame)

ES.4 NO n.e.=11

L'azoto ha 5 elettroni di valenza, mentre l'ossigeno ne ha 6. In totale abbiamo 11 elettroni, ed è il primo esempio con numero di elettroni dispari.

Mettiamo i due atomi accanto e li leghiamo con un legame semplice:



Restano 9 elettroni. Essendo dispari non possiamo ottenere solo doppietti: avremo 4 doppietti e un elettrone.

Iniziamo ad assegnare a coppie questi elettroni all'atomo più elettronegativo fino a fargli raggiungere l'ottetto. In questo caso è l'ossigeno, a cui diamo 3 doppietti. Restano 3 elettroni, che diventano un doppietto e un elettrone dispari posti sull'azoto.

Mentre l'ossigeno ha raggiunto l'ottetto, l'azoto no ed è anche lontano dal raggiungerlo, perché intorno ha 5 elettroni (due dal legame, una coppia e un elettrone spaiato).

Trasformiamo allora un doppietto dell'ossigeno in doppio legame:



L'ossigeno continua ad aver raggiunto l'ottetto (4 dai legami più 4 dai doppietti), l'azoto avrà 7 elettroni (4 dai legami più 2 dai doppietti più 1 spaiato). Dobbiamo fermarci, non abbiamo cos'altro fare: l'ottetto, per l'azoto, non può essere raggiunto. Se trasformassimo un ulteriore doppietto dell'ossigeno in legame, sull'azoto ci sarebbero 9 elettroni, cosa impossibile perché al massimo attorno ad un atomo possono stare 8 elettroni.

Secondo la descrizione di Lewis avremo un elettrone spaiato su questa molecola, cosa che conferisce alla molecola proprietà paramagnetiche. Infatti i fenomeni magnetici sono dovuti all'esistenza di elettroni spaiati sulla molecola:



ES.5 NO⁺

Consideriamo il catione della molecola precedente. Abbiamo strappato un elettrone, per cui nel conteggio finale dovremo togliere un elettrone. L'azoto dà 5 elettroni, l'ossigeno 6, meno uno in totale 10.

Uniamo i due atomi con un legame:

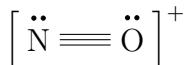


Consumiamo due elettroni per legarli, ne restano 8. Iniziamo a completare l'ottetto dell'elemento più elettronegativo che è l'ossigeno: ad esso diamo 3 doppietti. Resta un doppietto che diamo all'azoto.

L'ossigeno ha raggiunto l'ottetto, l'azoto ha solo 4 elettroni (un doppietto e due dal legame). Trasformiamo allora due diversi doppietti dell'ossigeno in ulteriori legami:



In questo modo si ottiene un triplo legame che contiamo come 6 elettroni, in più su ciascun atomo c'è un doppietto per cui entrambi hanno 8 elettroni intorno. Quindi quello che succede togliendo un elettrone a questa molecola è che il numero di legami aumenta: da 2 nella molecola NO a 3 nella molecola NO^+



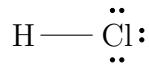
ES.6 HCl n.e.=8

L'acido cloridrico è formato da idrogeno, che ha un solo elettrone e cloro, che ne ha 7, per un totale di 8.

Leghiamo i due atomi usando due elettroni per formare un legame semplice:



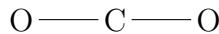
Restano 6 elettroni da assegnare all'atomo più elettronegativo, ossia al cloro:



Il cloro ha raggiunto l'ottetto. Ovviamente non ci poniamo il problema per l'idrogeno perché esso ha solo un orbitale 1s e al massimo può avere attorno a sé 2 elettroni, che sono quelli del legame.

ES.7 CO_2

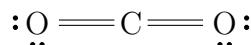
Nell'anidride carbonica l'elemento meno elettronegativo è il carbonio, che quindi va al centro, mentre ai lati opposti vanno i due atomi di ossigeno:



I due atomi di ossigeno danno 12 elettroni, il carbonio ne dà 4. In totale sono 16, ma ne abbiamo usati 4 per formare i legami e quindi ne restano 12, che distribuiamo agli atomi esterni più elettronegativi. Essendoci 2 ossigeni, assegniamo a ciascuno una coppia alla volta:



Riusciamo a distribuire tutti gli elettroni mettendo 3 coppie su ciascun ossigeno, senza che ne rimangano. Questi avranno così raggiunto l'ottetto (6 elettroni dalle coppie e due dal legame), a differenza del carbonio che attorno a sé ha solo 4 elettroni dovuti ai due legami semplici. Pertanto trasformiamo un doppietto dell'ossigeno a sinistra in doppio legame e altrettanto facciamo con l'ossigeno a destra:



In questo modo sia gli ossigeni (con due doppietti e 4 elettroni di legame) che il carbonio (con 8 elettroni di legame) hanno completato l'ottetto.

Il formalismo di Lewis quindi ci dice che l'anidride carbonica va scritta con doppi legami carbonio-ossigeno. Ribadiamo poi che tale formalismo non entra nel merito della vera geometria della molecola, cionostante l'abitudine è quella di scrivere gli atomi che stanno attorno a quello centrale in modo tale che siano più distanti possibile.

ES.8 NO_2 n.e.=17

Nel diossido di azoto i due ossigeni danno 12 elettroni, l'azoto 5, per un totale di 17 elettroni. L'azoto è l'atomo meno elettronegativo tra i due, quindi lo mettiamo al centro e ai suoi lati poniamo gli ossigeni, che leghiamo all'azoto con due legami semplici:



Abbiamo consumato 4 elettroni, ne restano 13 che distribuiamo attorno agli atomi esterni, perché più elettronegativi. Assegniamo una coppia per volta alternando gli ossigeni fino a che questi raggiungano l'ottetto, consumando così 12 elettroni (3 coppie per atomo). L'elettrone restante viene assegnato all'azoto centrale:



In questo modo l'azoto ha 5 elettroni. Avendo attorno a sé un numero dispari di elettroni possiamo già prevedere che non raggiungerà l'ottetto. L'unica cosa che si può fare è prendere un doppietto qualunque di uno dei due ossigeni e trasformalo in doppio legame:



In questo modo l'ossigeno di sinistra ha raggiunto l'ottetto (4 dai doppietti più 4 dai legami), quello di destra pure (6 dai doppietti e 2 dal legame), ma l'azoto ha solo 7 elettroni (4 dal doppio legame, 2 dal legame singolo e 1 spaiato). Non possiamo fare altro. Tuttavia questo formalismo ci suggerisce che questa molecola, avendo un elettrone spaiato, mostrerà proprietà paramagnetiche.

ES.9 O_3 n.e.=18

L'ozono² è composto da 3 atomi di ossigeno, ne mettiamo uno qualunque al centro e gli altri due ai lati e leghiamo i tre atomi con due legami semplici:



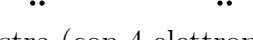
In totale abbiamo 18 elettroni, meno 4 usati per i legami ne restano 14, che dobbiamo distribuire col criterio finora usato. Infatti, sebbene abbiano la stessa elettronegatività perché sono tutti identici, gli elettroni vanno comunque assegnati prima agli atomi periferici e se restano a quello centrale.

14 elettroni significa 7 coppie. Assegniamo 3 coppie all'atomo a sinistra e 3 coppie all'atomo di destra così che raggiungano l'ottetto, e la coppia che resta la assegniamo all'atomo centrale:



²È un allotropo dell'ossigeno. Se ne sente l'odore quando durante un temporale vi sono forti fulmini e l'ossigeno dell'aria viene in parte trasformato in ozono. L'odore è simile a quello della pioggia. Inoltre esso è molto ossidante, tant'è che in alcuni posti viene usato per rendere l'acqua potabile.

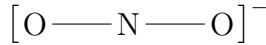
A differenza di quelli periferici, l'ossigeno centrale non ha raggiunto l'ottetto. Prendiamo allora uno qualunque dei 6 doppietti degli atomi periferici e lo trasformiamo in un ulteriore legame:



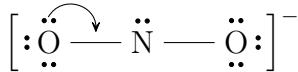
In questo modo sia l'atomo di sinistra (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami), che quello centrale (con 2 elettroni dai doppietti e 6 dai legami), che quello di destra (con 6 elettroni dai doppietti e 2 dai legami) hanno raggiunto l'ottetto.

ES.10 NO_2^- n.e.=18

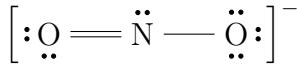
Nell'anione nitrato i due ossigeni forniscono 12 elettroni, l'azoto 5 per un totale di 17, più una carica negativa si arriva a 18. Mettiamo al centro l'azoto perché meno elettronegativo, ai lati i due ossigeni e li leghiamo all'azoto con due legami semplici:



Consumiamo 4 elettroni coi legami, ne restano 14, ovvero 7 coppie. Assegniamo 6 di queste ai due ossigeni laterali che così raggiungono l'ottetto, e quella restante all'azoto:



L'azoto avrà solo 6 elettroni intorno, quindi prendiamo un doppietto qualunque da uno dei due atomi e lo trasformiamo in un ulteriore legame:



Si ottiene una formula in cui l'ossigeno a sinistra (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami), quello a destra (con 6 elettroni dai doppietti e 2 dal legame) e l'azoto (con 2 elettroni dal doppietto e 6 dai legami) hanno raggiunto l'ottetto.

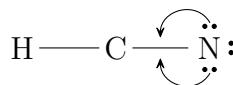
Non avendo elettroni spaiati, questo anione non presenta proprietà paramagnetiche ma solo diamagnetiche, che sono una proprietà intrinseca di tutti i sistemi (anche di quelli che hanno elettroni spaiati, in quel caso si sommano proprietà paramagnetiche e diamagnetiche), dovuta a livelli elettronici pieni e gli elementi, anche quando hanno elettroni spaiati, hanno i livelli interni pieni. Fa eccezione solo l'idrogeno, perché non ha livelli interni.

ES.11 HCN n.e.=10

Per disegnare l'acido cianidrico ricordiamo che l'idrogeno è sempre un atomo terminale, per cui per quale atomo mettere al centro confrontiamo solo l'elettronegatività di carbonio e azoto. Il carbonio è meno elettronegativo, quindi va al centro:



L'idrogeno contribuisce con un elettrone, il carbonio con 4 e l'azoto con 5 per un totale di 10. Legando idrogeno e azoto consumiamo 4 elettroni, quindi ne restano 6 ossia 3 doppietti che assegniamo all'atomo esterno più elettronegativo, cioè l'azoto



L'azoto raggiunge l'ottetto (6 dai doppietti e 2 dal legame), per l'idrogeno non si pone il problema perché può ospitare solo due elettroni. Il carbonio invece ha solo 4 elettroni dai legami, quindi trasformiamo due doppietti dell'azoto in ulteriori legami (se ne trasformassimo solo uno attorno al carbonio ci sarebbero 6 elettroni):



Carbonio e azoto saranno quindi legati da un triplo legame. In questo modo sia carbonio (con 8 elettroni di legame) e l'azoto (con 6 elettroni di legame e 2 dal doppietto) raggiungono l'ottetto.

ES.12 CH_2O n.e.=12

La formaldeide va scritta con carbonio al centro (è il meno elettronegativo) e i due idrogeni e l'ossigeno intorno legati ad esso con un legame semplice:



N.B.: sebbene in questa formula i legami siano posti a 90° l'uno dall'altro, ciò non è un'indicazione sulla vera geometria della molecola.

Due atomi di idrogeno danno 2 elettroni, l'ossigeno 6 e il carbonio 4, per un totale di 12. Consumiamo però 6 elettroni nei legami, quindi ne restano 6, che assegniamo all'ossigeno in quanto più elettronegativo e che raggiunge così l'ottetto (6 elettroni dai doppietti più 2 dal legame). Il carbonio centrale invece non lo ha raggiunto, quindi trasformiamo un doppietto dell'ossigeno in doppio legame:

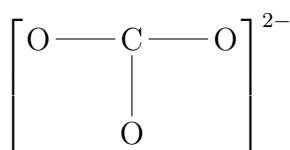


Si forma quindi un doppio legame tra carbonio e ossigeno. In questo modo il carbonio (con 8 elettroni di legame) e l'ossigeno (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami) raggiungono l'ottetto:



ES.13 CO_3^{2-} n.e.=24

Nell'anione carbonato il carbonio fornisce 4 elettroni, i tre ossigeni in totale 18, più le due cariche in totale abbiamo 24 elettroni. Al centro mettiamo il carbonio che è meno elettronegativo e mettiamo i tre ossigeni attorno, legandoli ad esso con legami semplici:



Con i legami consumiamo 6 elettroni, ne restano 18 cioè 9 coppie, che distribuiamo ai 3 ossigeni, esaurendoli tutti:



Così facendo i 3 ossigeni hanno raggiunto l'ottetto, mentre il carbonio ha 6 elettroni dati da tre legami. Scegliamo allora un qualunque doppietto da uno qualsiasi dei tre ossigeni e lo trasformiamo in doppio legame



In questo modo il carbonio raggiunge l'ottetto (8 elettroni di legame).

Con quale criterio abbiamo scelto di usare un doppietto di uno dei tre atomi di ossigeno e non degli altri?

Nessun criterio, in modo arbitrario. Siamo noi a scegliere quale dei tre ossigeni sia legato al carbonio con un doppio legame. Quindi quando abbiamo due o più atomi esterni identici e scegliamo quale debba essere legato all'atomo centrale con un doppio legame quello che stiamo facendo è ipotizzare che ci sia una **formula limite** tra le varie possibili, perché avremmo potuto benissimo scegliere che fosse l'atomo di sinistra a essere legato con un doppio legame, o quello a destra. Tutte e tre le formule sono possibili.

Verrà chiarito meglio dopo, per il momento diciamo che stiamo scrivendo una delle possibili formule limite.

ES.14 NO_3^- n.e.=24

Nell'anione nitrato i tre ossigeni forniscono 18 elettroni, l'azoto fornisce 5 elettroni e siamo a 23, avendo una carica negativa abbiamo un elettrone extra da considerare per cui in totale 24, come nel caso precedente.

L'azoto va al centro in quanto meno elettronegativo, mentre gli ossigeni vanno messi attorno. Per legarli all'azoto consumiamo 6 elettroni:

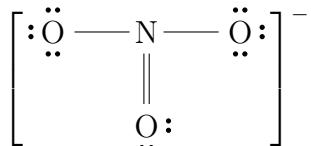


Restano 18 elettroni, cioè 9 coppie: ne assegniamo 3 a ciascun ossigeno, esaurendole tutte:



Gli ossigeni hanno raggiunto l'ottetto, l'azoto no. Allora ancora una volta, in modo del tutto arbitrario, trasformiamo un doppietto di uno qualunque tra i tre ossigeni in

doppio legame:



Adesso anche l'azoto ha raggiunto l'ottetto (8 elettroni di legame).

Anche in questo caso abbiamo scelto una delle tre possibili formule limite, che corrispondono ad avere un doppio legame con l'ossigeno a sinistra, in basso o a destra. Quello che si dovrebbe fare è scriverle tutte e tre e dire che le formule sono ugualmente probabili.

Ulteriori strutture molecolari

- Gruppo 4A



Nota: il metano è il gas che arriva nelle tubature. Considerando le regole di Lewis, l'idrogeno è periferico, quindi il carbonio va al centro. In totale la molecola ha 8 elettroni (4 dal carbonio e 4 dai quattro idrogeni), che consumiamo tutti nel legare gli atomi di idrogeno al carbonio, il quale così raggiunge l'ottetto. Analogamente per le altre molecole, che sono simili.

- Gruppo 5A



- Gruppo 6A



- Gruppo 7A

$\text{H} - \ddot{\text{F}}$: fluoruro di idrogeno HF

- Ossiacidi comuni e i loro anioni



Nota: a volte la formula dell'acido solforico viene scritta con dei doppi legami zolfo ossigeno. Il motivo è che inizialmente, partendo dal concetto di valenza, si facevano partire dall'atomo tanti legami quant'era la sua valenza. Nell'acido solforico lo zolfo ha valenza 6, quindi per legarlo a 4 ossigeni due di questi dovranno avere un doppio legame. In questo modo però attorno allo zolfo ci sarebbero 12 elettroni, quindi la regola dell'ottetto sarebbe violata. È quindi più corretto rappresentarlo come abbiamo fatto noi. Analogamente per i due ioni sulfati.

3.1.5 Il concetto di risonanza

Entriamo nel merito di quei composti che possono presentare più formule-limite, come ad esempio gli ioni nitrato NO_3^- e carbonato CO_3^{2-} . Ci chiediamo quindi perché scriviamo solo una delle varie formule possibili e cosa implica che ci sia più di una possibilità.

Per rispondere a queste domanda, dobbiamo introdurre una definizione, seppur impropria, dell'**ordine di legame** (o bond order). Per il momento questa sarà sufficiente, in seguito ne daremo una più precisa.

Per il momento consideriamo l'ordine di legame come il numero di legame. Quindi un legame semplice ha ordine di legame 1, un legame doppio ordine di legame 2, un triplo ordine 3 ecc.

Dobbiamo capire quali formule diverse possono essere scritte e come queste contribuiscono alla formula reale, perché è chiaro che se possiamo scrivere più formule queste saranno o tutte vere o tutte false, oppure se è vera solo una di queste dovremo capire il perché, dato che l'abbiamo scelta arbitrariamente.

Riprendiamo quindi alcuni esempi delle formule di struttura:

ES.1 O_3



Osservando gli elettroni esterni degli ossigeni notavamo che quello centrale non raggiungeva l'ottetto, per cui sceglievamo un doppietto dell'ossigeno o di sinistra o di destra e lo trasformavamo in doppio legame:



Entrambe le scelte sono valide, perché in entrambi i casi tutti e tre gli atomi hanno raggiunto l'ottetto. Qual è allora quella vera?

Se non potessimo distinguere i due atomi di ossigeno, potremmo pensare che la formula a destra non sia altro che quella di sinistra ruotata di 180° , quindi sarebbero la stessa formula. Nella realtà invece possiamo distinguere i due ossigeni, ad esempio imponendo che siano due isotopi diversi, per cui le formule-limite sono diverse. Tuttavia esse non sono vere, perché nella realtà l'ozono può essere descritto al 50% da una formula e al 50%, dall'altra, ossia la funzione d'onda molecolare sarà data da una combinazione lineare della funzione d'onda che descrive la struttura a sinistra e di quella che descrive la struttura a destra.

In altre parole, nella molecola dell'ozono non abbiamo un doppio legame e uno semplice: entrambi i legami saranno una via di mezzo tra un legame semplice e uno doppio. Ne segue che l'ordine di legame non è 1 per un legame e 2 per l'altro, ma vale 1.5 per entrambi. Ciò significa che essi mostrano solo in parte carattere di doppio legame. Ciò si può anche verificare sperimentalmente, perché conosciamo il valore delle distanze di legame sia nel caso di legame semplice che nel caso di legame doppio. Se ci fosse un legame semplice e uno doppio, uno dovrebbe essere più lungo dell'altro³, ma il valore della distanza di legame che si misura per questi due legami è tra quello di un legame semplice e quello di un legame doppio.

In questi casi si ha l'abitudine di tratteggiare un parziale carattere di doppio legame su tutti i legami semplici, per indicare che questi legami sono più forti di quelli semplici:

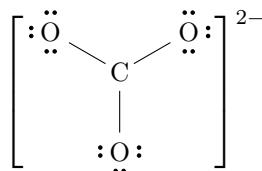


Quindi nella realtà le formule limite non sono vere ma sono vere le loro combinazioni lineari, sebbene nella pratica poi le scriviamo, avendo però coscienza che nel dire che

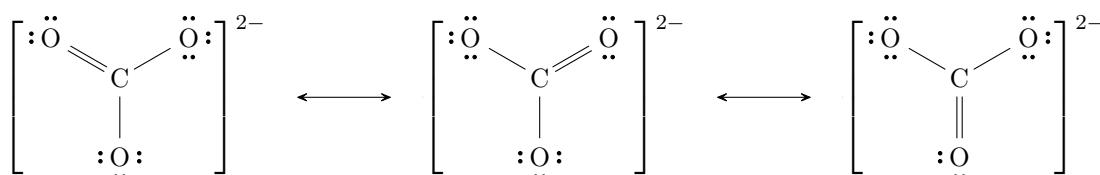
³Maggiore è il numero del legame, minore sarà la distanza di legame, perché i due atomi risulteranno più legati, ovvero il legame che li unisce sarà più forte.

uno dei legami è semplice e l'altro è doppio stiamo ragionando sul concetto di formula limite, che non è reale.

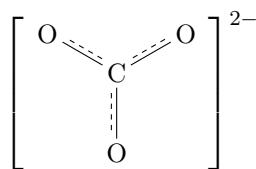
ES.2 CO_3^{2-}



Poc'anzi scrivevamo lo ione carbonato con angoli di 90° , ora con angoli di 120° . Anche stavolta la scelta è arbitraria perché il modello di Lewis non ci permette di ipotizzare geometrie. In questa struttura il carbonio non raggiungeva l'ottetto, per cui trasformavamo un doppietto di uno qualunque degli ossigeni in doppi legame. Potendo scegliere tra tre ossigeni, riusciamo a scrivere tre formule limite:



A differenza dell'esempio precedente in cui l'ordine di legame era proprio 1.5 perché il legame si ripartisce tra due, qui si ha un doppio legame che può essere distribuito in tre connessioni diverse, quindi ipotizziamo che l'ordine di legame sia 1.33, cioè ogni legame non è una via di mezzo, è più un legame semplice che un legame doppio, ma è comunque più forte di un legame semplice.



Osserviamo i valori sperimentali della distanza di legame carbonio-ossigeno:

legame	distanza
C–O	143 pm
C=O	122 pm
C≡O	113 pm

Nel carbonato si misura una distanza di legame carbonio-ossigeno di 129 pm: è più corto di un legame semplice, ma più lungo di un legame doppio, cioè è compreso tra i due valori. Pertanto è corretto aver ipotizzato che tutti e 3 i legami godano di un parziale doppio legame.

Dunque, quando scriviamo lo ione carbonato, usiamo una delle tre formule-limite, ma con la coscienza che dovremmo scriverlo con le linee tratteggiate:

ES.3 NO_2^-



Studiando lo ione nitrito ci accorgevamo che l'azoto non raggiungeva l'ottetto, per cui trasformavamo un doppietto in doppio legame:



Anche stavolta scegliere quale sia l'ossigeno che forma il doppio legame è un arbitrio: entrambe sono scelte valide, sono le cosiddette formule limite che usiamo per scrivere questo ione.

Il doppio legame dovrà distribuirsi in entrambi i legami azoto-ossigeno e quindi non ci sarà un legame con ordine 2 e uno con ordine 1, ma entrambi avranno ordine 1.5.

La molecola andrà quindi scritta così:



Analizziamo i dati sperimentali:

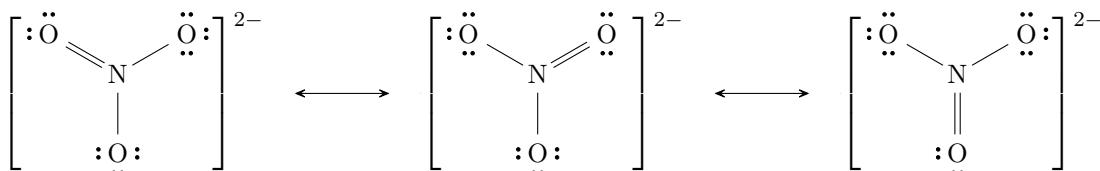
legame	distanza
N–O	136 pm
N=O	115 pm
N≡O	108 pm

Nell' NO_2^- si misura una distanza di 122 pm, che sta tra un legame semplice e uno doppio, e questa si misura per entrambi i legami: sono uguali, non sono uno più lungo e uno più corto. È quindi ragionevole ipotizzare che l'ordine di legame sia 1.5.

ES.4 NO_3^-



Stavolta possiamo scegliere tra tre ossigeni, per cui avremo tre formule limite:



Se abbiamo un solo doppio legame da distribuire in tre diverse connessioni, ognuno di questi legami dovrebbe avere un ordine di legame pari a 1.33. Infatti nello ione nitrato si misura una distanza di legame di 124 pm, compresa tra un legame semplice e uno doppio e più lunga di quella osservata nel nitrito. Ciò è corretto perché il legame osservato nel nitrito è 1.5 dato che il doppio legame si ripartisce su due legami anziché tre.



ES.5 CNO⁻ n.e.=14

Nello ione cianato l'atomo meno elettronegativo è il carbonio che quindi mettiamo al centro, mentre azoto e ossigeno vanno ai suoi lati.

Il carbonio fornisce 4 elettroni, l'azoto 5 e l'ossigeno 6 per un totale di 15, più una carica negativa dato che è un anione si arriva a 16. Legando i due atomi laterali a quello centrale ne consumiamo 4 e ce ne restano 12:



Questi 12 elettroni vanno assegnati prima all'atomo esterno più elettronegativo, cioè l'ossigeno, e quelli che restano all'azoto.



Riusciamo a dare 3 coppie ad entrambi e in questo modo raggiungono l'ottetto. Per farlo raggiungere anche al carbonio, trasformiamo un doppietto dell'azoto in doppio legame e analogamente facciamo per l'ossigeno:



In essa tutti e 3 gli atomi hanno raggiunto l'ottetto. Tuttavia possiamo scrivere altre due formule:



Anche queste sono possibili, perché anche in esse tutti e 3 gli atomi hanno completato l'ottetto. Pertanto anche queste sono formule limite.

ES.6 F₂O n.e.=20

Nel difluoruro di ossigeno abbiamo 14 elettroni dai due atomi di fluoro e 6 dall'ossigeno, per un totale di 20. Il fluoro è più elettronegativo, quindi mettiamo l'ossigeno al centro e i due fluoro ai lati:



Abbiamo consumato 4 elettroni, ne restano 16: 6 li diamo ad un fluoro, 6 all'altro e i 4 restanti all'ossigeno:



In questo modo tutti gli atomi hanno già raggiunto l'ottetto, per cui non è necessario trasformare doppietti in ulteriori legami.

3.1.6 Esempi di ordine di legame (B.O.)

- B.O.=1

- H₂



Due atomi di idrogeno legati da un legame semplice.

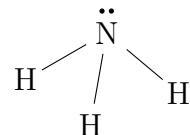
Non si può avere altro perché ogni atomo di idrogeno fornisce un solo elettrone e nel legarli li abbiamo consumati entrambi;

- F_2



Il fluoro è un alogeno, ha 7 elettroni per atomo, per un totale di 14. Li mettiamo accanto, consumiamo 2 elettroni legandoli, ne restano 12 cioè 6 doppietti, 3 per ciascun atomo di fluoro.

- NH_3



Vedi sopra

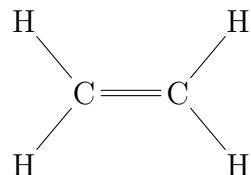
- B.O.=2

- CO_2



Nell'anidride carbonica ogni legame è doppio, quindi l'ordine di legame è 2 sia a destra che a sinistra;

- C_2H_4



Nell'etilene il legame carbonio-carbonio è di ordine 2;

- B.O.=3

- CO



Nell'anidride carboniosa carbonio e ossigeno sono legati da un triplo legame, per cui l'ordine di legame è 3;

- C_2H_2



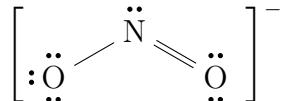
Nell'acetilene il legame carbonio-carbonio è di ordine 3;

- B.O.= $\frac{3}{2} = 1.5$

- O₃



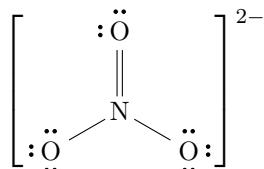
- NO₂⁻



Anche per lo ione nitrito abbiamo un doppio legame ripartito in due connessioni

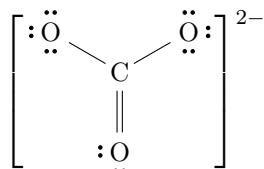
- B.O.= $\frac{4}{3} = 1.33$

- NO₃⁻



Nello ione nitrato, un doppio legame si ripartisce in tre connessioni;

- CO₃²⁻



Nello ione carbonato la situazione è analoga al caso precedente.

3.1.7 Gusci di valenza espansa

Esistono orbitali vuoti a bassa energia, ossia oltre agli orbitali nei quali allocare fino ad 8 elettroni, ce ne sono degli altri. Osserviamo due casi:

ES.1 XeF₂ n.e.=22

I gas nobili vengono etichettati tali perché non si combinano con gli altri elementi. Ciò è vero solo in parte: alcuni di questi, infatti, si riesce a farli reagire. È il caso dello xeno, ossia è possibile ottenere suoi composti, come il fluoruro di xeno.

Se andiamo a contare gli elettroni di questo composto ci accorgiamo che sono tanti, perché il fluoro con due atomi dà 14 elettroni e lo xeno in quanto gas nobile ne dà 8, per un totale di 22. L'atomo più elettronegativo è il fluoro, quindi lo xeno va al centro e i due atomi di fluoro ai lati.



Legando i due atomi consumiamo 4 elettroni e ne restano 18, dei quali 6 vanno a un fluoro e 6 all'altro, che così raggiungono l'ottetto. Restano 6 elettroni che dobbiamo assegnare all'atomo centrale:



A questo punto lo xeno avrà apparentemente troppi elettroni, perché attorno gliene contiamo 10. Com'è possibile?

ES.2 PCl_5 n.e.=40

Nel pentacloruro di fosforo, il fosforo fornisce 5 elettroni, mentre i 5 atomi di cloro forniscono 7 elettroni ciascuno, per un totale di 35, il che significa in definitiva 40 elettroni.

Il cloro è più elettronegativo, quindi lo mettiamo come atomo terminale e mettiamo il fosforo al centro



Dovendo legare al fosforo tutti e cinque gli atomi di cloro consumiamo 10 elettroni e ne restano 30, che suddividiamo in 6 elettroni su ciascun atomo di cloro. Così facendo ogni cloro ha raggiunto l'ottetto, mentre il fosforo ne avrà 10 attorno a sé.

La configurazione elettronica del fosforo è $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, quindi i $3p$ non sono totalmente pieni, e inoltre dopo i $3p$ ci sono i $3d$ di valenza, ma vuoti, tant'è che non abbiamo riempito neanche i p .

Quello che vogliamo dire è che per alcuni atomi si hanno orbitali di valenza vuoti, quindi virtuali, allo stesso numero quantico (dunque sono a bassa energia) di alcuni orbitali di valenza pieni o parzialmente riempiti. Essi sono disponibili per ospitare elettroni, per cui per i loro atomi si parlerà di valenza espansa, cioè essi potranno ospitare attorno a sè più di 8 elettroni. Ad esempio, se si hanno a disposizione gli orbitali d , si potranno allocare fino a 18 elettroni.

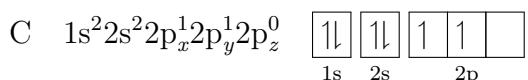
3.2 Geometrie molecolari

Per lo studio delle geometrie molecolari utilizzeremo due approcci diversi: prima tratteremo delle molecole semplici, dopodiché vedremo come sia possibile generalizzare alcune informazioni per studiare molecole più complesse.

3.2.1 Lo stato di promozione del carbonio

Consideriamo la molecola del metano CH_4 . In essa il carbonio è legato a quattro atomi di idrogeno, per cui la sua valenza è pari a 4.

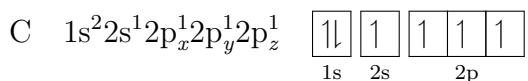
La configurazione elettronica del carbonio nello stato fondamentale però è



Nota: l'avere scritto un elettrone nel $2p_x$, uno nel $2p_y$ e zero nel $2p_z$ è stata una nostra scelta: potevamo scegliere che fosse vuoto il $2p_x$ e occupati $2p_y$ e $2p_z$, oppure che fosse vuoto il $2p_y$ e occupati $2p_x$ e $2p_z$.

Avendo solo due orbitali parzialmente occupati, questa configurazione ci porta a pensare che il carbonio abbia valenza 2, in contrasto col fatto che in quasi tutti i suoi composti il carbonio è tetravalente.

Per spiegare la valenza 4, si è pensato che uno degli elettroni degli orbitali 2s (che col 2p sono i livelli di valenza) possa essere promosso al restante orbitale p vuoto in modo tale che la configurazione elettronica del carbonio in questo nuovo stato, detto di promozione, sia



Vedremo che questa teoria riuscirà a spiegare anche la valenza di elementi in composti non organici.

Lo stato di promozione tuttavia riesce a giustificare solo la valenza 4 del carbonio, ma non la geometria del metano: sperimentalmente per esso si misurano quattro legami tutti uguali, ma se abbiamo pensato di avere parzialmente occupati un orbitale s e tre orbitali p non ce li aspetteremmo tali, in quanto gli orbitali p sono direzionali (in particolar modo sono diretti lungo gli assi cartesiani), mentre l'orbitale s è a simmetria sferica. Inoltre i legami dovuti ai tre orbitali p dovrebbero stare a 90° l'uno dall'altro, ma nei fatti gli angoli sono di 109.5° .

3.2.2 L'ibridizzazione sp^3

A questo punto interviene la teoria dell'ibridizzazione, ossia si parla di **orbitali ibridi**: si pensa che i tre orbitali p e l'orbitale s si mescolino fra loro per dare luogo a quattro orbitali identici, a meno della diversa orientazione, i quali si chiamano ibridi proprio perché hanno sia carattere s che carattere p.

Gli orbitali sp possiedono un lobo molto più grande dell'altro, ciò è dovuto al fatto che le funzioni d'onda degli orbitali p hanno un segno che segue quello dell'asse lungo cui sono orientati, e in particolare hanno un lobo sul semiasse positivo e uno sul semiasse negativo. Quando li combiniamo al 2s che è assunto positivo, avremo una somma per il

lobo positivo e una differenza per quello negativo, da cui segue un rafforzamento della funzione lungo la parte positiva e un decremento lungo quella negativa. Spesso addirittura il lobo piccolo viene trascurato. Inoltre, per comprendere meglio l'orientazione di questi orbitali, il lobo lungo la parte positiva viene stilizzato come una goccia allungata:



Stilizzandoli diventa evidente che gli orbitali ibridi del carbonio sono orientati lungo i vertici di un tetraedro in cui al centro viene posto il carbonio con i suoi 4 orbitali, i quali formano angoli di 109.5° tra loro. Si può inoltre mostrare che il tetraedro può essere inscritto in un cubo, in cui due vertici del tetraedro coincidono con due vertici della faccia superiore del cubo e gli altri due con i vertici opposti della faccia inferiore. Su ogni vertice ci sarà un idrogeno, mentre il carbonio sarà al centro. Questo è il motivo per cui il tetraedro è etichettato "solido cubico".

Avendo mescolato 4 orbitali atomici, ci aspettiamo 4 orbitali ibridi, che nei fatti osserviamo. Essi si chiamano ibridi sp^3 , dove il 3 indica il numero di orbitali p e non il loro riempimento.

Con questa teoria dell'ibridazione riusciamo a giustificare la geometria del metano in quanto ognuno di questi orbitali, su cui è presente un elettrone, interagirà con l'elettrone di un atomo di idrogeno, creando quattro legame identici.

La funzione d'onda generica per un generico orbitale ibrido sp^3 è

$$\Psi_{sp^3} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y} + c_4 \Psi_{2p_z}$$

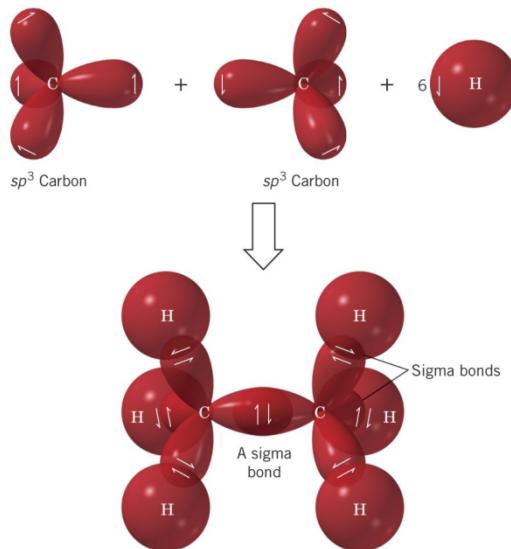
dove c_1 , c_2 , c_3 e c_4 sono i pesi di ciascuna funzione, che indicano quanto siano coinvolte le funzioni d'onda in quell'orbitale.

Le equazioni in totale sono 4. Avendo nei fatti un livello s si mescola con tre orbitali p in egual maniera in quattro funzioni diverse, ognuna di queste conterrà un quarto di carattere s e tre quarti di carattere p. Le quattro equazioni sono:

$$sp_a^3 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad sp_b^3 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$sp_c^3 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \quad sp_d^3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

Il valore $1/2$ è il *coefficiente di normalizzazione*, esso fa sì che l'integrale della Ψ^2 sia pari a 1.



Consideriamo adesso la molecola dell'etano C_2H_6 . In entrambi gli atomi di carbonio si ha ibridizzazione sp^3 , quindi entrambi avranno quattro orbitali ibridi orientati lungo i vertici di un tetraedro.

In modo arbitrario si sceglie quale sia l'asse di legame, cioè quello lungo cui sono legati i due atomi di carbonio, ad esempio l'asse z. Allora i due orbitali ibridi orientati lungo tale asse, uno per ciascun atomo, interagiranno fra loro accoppiando due elettroni per formare il legame carbonio-carbonio. A questo punto restano 6 orbitali ibridi, ciascuno con un elettrone, e ognuno di questi interagisce con un idrogeno, dando luogo alla molecola di sopra.

Secondo questa teoria la geometria di tale molecola sarebbe quindi quella di due tetraedri collegati tramite un vertice. Nei fatti si osserva proprio questo.

La teoria dell'ibridazione sp^3 riesce a spiegare le geometrie di tutti gli alcani successivi (butano, propano, pentano ecc.)

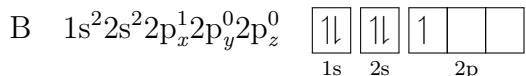
3.2.3 Ibridizzazione sp^2

Immaginiamo ora che solo 2 orbitali p si mescolino con l'orbitale s, mentre il terzo resta rigorosamente atomico. In questo modo vengono fuori tre orbitali ibridi detti sp^2 .

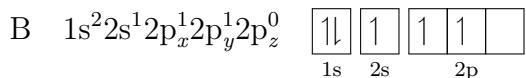
Le molecole in cui il carbonio mostra questo tipo di ibridazione sono planari, cioè gli orbitali giacciono tutti sullo stesso piano e se stilizziamo gli orbitali ci accorgiamo che questi puntano a 120° l'uno dall'altro. Si dice che hanno geometria "trigonale planare". Inoltre, perpendicolarmente a questo piano, abbiamo un orbitale p non coinvolto nell'ibridizzazione, il quale però mantiene un elettrone (vale ancora il discorso dello stato di promozione, altrimenti non potremmo spiegare la tetravalenza)



Consideriamo ora la configurazione elettronica del boro:



Per giustificare la valenza 3 del boro immaginiamo che un elettrone dell'orbitale 2s venga promosso ad uno dei tre orbitali p, in modo da avere tre orbitali parzialmente occupati:



Se questi si mescolano fra loro per dar luogo ad ibridi sp^2 , ci attendiamo molecole planari trigonali. Anche qui avremo un orbitale p puro perpendicolare al piano della molecola, solo che stavolta sarà vuoto.

Se osserviamo la molecola trifluoruro di boro BF_3 , essa ha proprio questa geometria. Inoltre il fluoro è l'elemento più elettronegativo, quindi la differenza in elettronegatività tra fluoro e boro è alta, motivo per cui ci aspettiamo che la carica degli elettroni di legame sia fortemente attratta dal fluoro che quindi si negativizza, mentre il boro si positivizza. Ne segue che ogni legame boro-fluoro costituirà un dipolo. Tuttavia, grazie alla struttura planare della molecola, in cui gli angoli sono tutti uguali, la somma dei momenti di dipolo è nulla. Se il boro non fosse stato sul piano la molecola avrebbe avuto un momento di dipolo risultante.

Gli orbitali ibridi sp^2 sono tre, quindi stavolta essi avranno un terzo di carattere s e due terzi di carattere p.

La generica equazione di un tale orbitale ibrido avrà una forma del tipo

$$\Psi_{sp^2} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y}$$

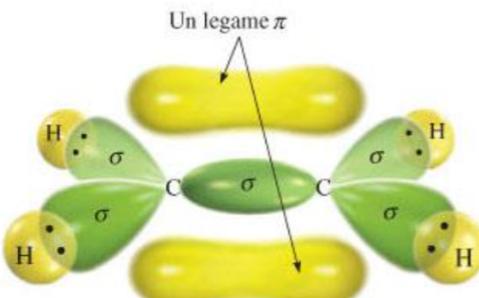
$$sp_a^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s + \sqrt{2} p_x \right)$$

$$sp_b^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{6}} p_x + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} p_y \right)$$

$$sp_c^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{6}} p_x + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} p_y \right)$$

Questo tipo di ibridazione permette di spiegare anche la geometria di tutti gli alcheni, composti del carbonio in cui è presente un doppio legame carbonio-carbonio. Il primo di questi è l'etilene o etene C_2H_4 , in cui i due atomi di carbonio hanno ibridazione sp^2 . In entrambi gli atomi uno dei tre orbitali ibridi viene usato per formare il legame carbonio-carbonio, gli altri due per legare gli idrogeni. Ci aspettiamo che il sistema $CH_2 - CH_2$ sia planare, ed è così: i due atomi di carbonio e i quattro di idrogeno stanno tutti sullo stesso piano, e gli angoli di legame sono di 120° .

Ragioniamo adesso sui due orbitali p non coinvolti nell'ibridazione: essi sono perpendicolari al piano della molecola e hanno ciascuno un elettrone. Se orientiamo questi orbitali (ricordiamo che gli orbitali p hanno un segno) in modo che abbiano lo stesso segno, si avrà che questi orbitali interagiranno sopra e sotto il piano della molecola e daranno luogo ad un secondo legame carbonio-carbonio che sarà di tipo π in quanto la densità di carica non sarà lungo l'asse di legame come nel caso del legame σ , ma sopra e sotto.

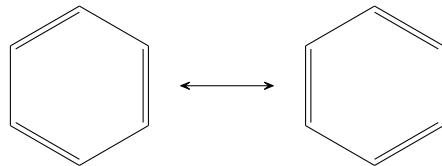


Va da notare che tutti i legami dovuti agli ibridi sono sempre legami σ , perché diretti lungo la congiungente dei nuclei, quindi non ci sono nodi lungo gli assi di legame tra carbonio e idrogeno o tra carbonio e carbonio, o tra gli altri elementi che abbiamo visto. Gli orbitali p non ibridizzati creano invece legami che non giacciono sul piano, e il motivo è che lungo il piano essi hanno un nodo.

Attenzione! Se essi avessero puntato coi lobi l'uno contro l'altro avremmo ottenuto comunque un legame σ .

Consideriamo infine il benzene C_6H_6 . Esso è un composto del carbonio avente struttura planare a forma di esagono regolare, dove ogni vertice rappresenta un gruppo CH. Essendo planare, il carbonio ha ibridazione sp^2 e quindi ha tre orbitali ibridi, di cui uno viene usato per formare il legame carbonio-idrogeno, gli altri due per formare i legami carbonio-carbonio da un lato e dall'altro. L'insieme di questi legami lungo il piano costituisce lo "scheletro σ " della molecola.

Ogni atomo manterrà poi un orbitale p puro perpendicolare al piano, il quale ha un elettrone disponibile a formare un legame. In totale avremo quindi 6 elettroni, che danno luogo a tre legami π , che vengono rappresentati con dei doppi legami alternati:



Non c'è un motivo per cui i doppi legami debbano essere posizionati come a sinistra o come a destra, cioè non c'è un motivo per cui scrivere una formula anziché l'altra: sono due formule limite.

Nella realtà tutti e sei gli atomi godono di un parziale doppio legame, cioè i tre doppi legami si ripartiscono su sei legami, per cui non avremo tre legami con ordine di legame 1 e tre con ordine di legame 2, ma avranno tutti ordine 1.5. Per indicare ciò si preferisce disegnare un anello all'interno dell'esagono



3.2.4 Ibridizzazione sp

Immaginiamo di mescolare solo uno dei tre orbitali 2p con l'orbitale 2s: otterremo due orbitali ibridi sp. Essi, se stilizzati, mostrano che i lobi giacciono su una linea, quindi tra loro gli angoli sono di 180° . Dunque la geometria è lineare.

I due orbitali p non ibridizzati saranno perpendicolari all'asse, e conterranno un elettrone ciascuno nel caso del carbonio.

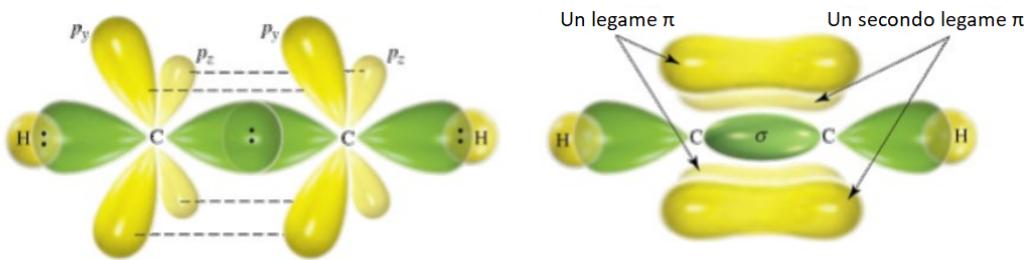
Stavolta un orbitale s e uno p si ripartiscono in due orbitali, quindi questi avranno metà carattere s e metà carattere p:

$$\Psi_{sp} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p}$$

$$sp_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \quad sp_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$



Tale ibridazione permette di spiegare la geometria degli alchini, composti in cui è presente un triplo legame carbonio-carbonio, come ad esempio l'acetilene o etino C_2H_2 . In essa un orbitale ibrido viene usato per creare il legame carbonio-carbonio, l'altro per il legame carbonio-idrogeno. Abbiamo poi due orbitali p non ibridizzati su ciascun atomo di carbonio, i quali interagiscono a coppie per dare luogo a due legami π , a 90° l'uno dall'altro:



Consideriamo la configurazione elettronica del berillio:

$$\text{Be} \quad 1s^2 2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0 \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1\downarrow & 1\downarrow & & \\ \hline 1s & 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$$

Per spiegare la valenza 2, immaginiamo che un elettrone del 2s venga promosso ad un orbitale 2p, ottenendo così due orbitali parzialmente occupati:

$$\text{Be} \quad 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0 \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1\downarrow & 1 & 1 & \\ \hline 1s & 2s & 2p & \\ \hline \end{array}$$

A questo punto pensiamo che l'orbitale s si mescoli con un orbitale p per dare luogo a due orbitali sp. In questo caso i due orbitali p non ibridizzati saranno vuoti.

Se osserviamo la molecola del cloruro di berillio BeCl_2 , essa ha una geometria lineare.

3.3 La teoria V.S.E.P.R.

Cerchiamo ora di ragionare su sistemi più complessi.

Finora non abbiamo studiato molecole in cui fossero presenti doppietti sull'atomo centrale. Per spiegare le geometrie di queste è necessario introdurre la teoria **V.S.E.P.R.** (Valence Shell Electron Pair Repulsion (Tradotto: repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza)), che tiene conto della repulsione esercitata dalle coppie di elettroni. Infatti, essendo cariche dello stesso segno, gli elettroni tenderanno a respingersi fra di loro, per cui le molecole assumeranno delle geometrie tali che questa repulsione sia minima, ovvero quelle che tengono le coppie di elettroni il più lontano possibile tra loro.

3.3.1 Coppie singole e coppie di legame

Per spiegare alcune variazioni su certi angoli di legame si è pensato, ed è realistico, che le coppie di elettroni di legame non siano localizzate su un solo atomo, ma su entrambi quelli legati da tale coppia, e che quindi abbiano più spazio di quanto ne abbiano a disposizione le coppie solitarie, localizzate su un solo atomo. Ne segue che ci sarà diversa repulsione tra coppie di legame e coppie di legame, tra coppie di legame e coppie solitarie e tra coppie solitarie e coppie solitarie.

È ragionevole che due coppie di elettroni non coinvolte nel legame e che si trovano nello stesso atomo si respingano di più di una coppia di elettroni di legame con una solitaria, le quali a loro volta si respingono di più di due coppie di legame.

Di volta in volta dovremo quindi andare a vedere come si dispongono nello spazio tutti gli elettroni, con l'obiettivo di vedere quale possa essere la geometria che permette una minore repulsione.

La conseguenza di ciò è che quando sono presenti coppie solitarie, gli angoli reali differiscono da quelli teorici.

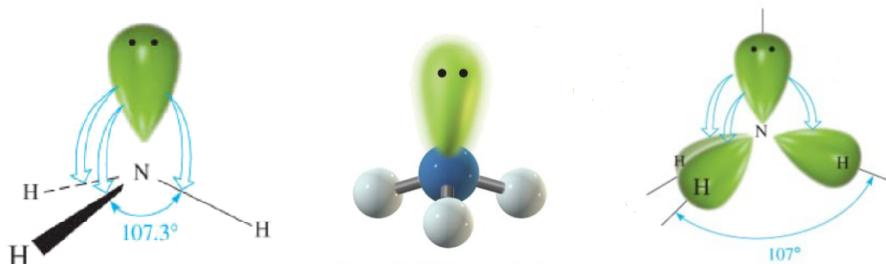
3.3.2 Geometrie tetraedriche

Le coppie solitarie devono comunque stare su un orbitale, quindi nei casi che andremo a osservare sarà comunque necessaria una ibridizzazione di tipo sp^3 .

ES.1 CH_4 (4 coppie di legame)

Nel metano la geometria che minimizza le repulsioni è quella tetraedrica, con angoli di legame di 109.5° .

ES.2 NH_3 (3 coppie di legame e una solitaria)



Secondo il formalismo di Lewis, l'ammoniaca vedeva poste sull'azoto tre coppie di legame dovute ai tre legami con l'idrogeno e una sola coppia solitaria.

Supponiamo che non ci sia stata ibridizzazione e che non ci siano repulsioni elettroniche: in questo caso si osserverebbe che i legami hanno fra loro angoli di 90° , in quanto sarebbero formati dagli orbitali p, che sono perpendicolari tra loro.

Se invece ci fosse stata ibridizzazione sp^3 , ci aspetteremmo angoli di legame di 109.5° .

Nei fatti non si osserva né una geometria né l'altra: si osserva una struttura simile a quella tetraedrica, in cui i tre atomi di idrogeno stanno sullo stesso piano mentre l'azoto è sopraelevato rispetto a questo, ma con angoli di 107.8° , circa due gradi in meno.

Grazie alla teoria V.S.E.P.R. riusciamo a spiegare questa differenza: la coppia solitaria dell'azoto respinge maggiormente le tre coppie di legame di quanto farebbe un'ipotetica quarta coppia di legame (vedi il metano), e quindi per minimizzare questa repulsione le coppie di legame si devono allontanare di più e di conseguenza l'angolo di legame diminuisce.

Quindi quando ragioniamo sulla geometria di questa molecola dobbiamo considerare anche la coppia solitaria, in quanto ci sono orbitali che, pur contenendo solo coppie solitarie, contribuiscono alla geometria dei legami.

ES.3 H_2O (2 coppie di legame e 2 solitarie)



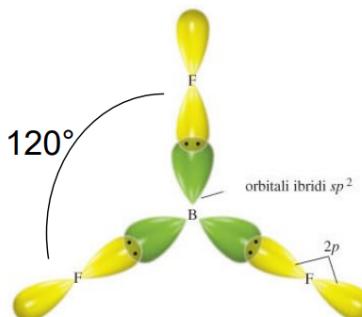
Secondo il formalismo di Lewis, l'ossigeno dell'acqua ha attorno due coppie di legame e due solitarie. Anche qui immaginiamo che ci sia ibridizzazione sp^3 , solo che stavolta due lobi saranno coinvolti nei legami idrogeno-ossigeno, gli altri due ospiteranno le coppie solitarie. Si parte quindi da un sistema tetraedrico, solo che stavolta ci aspettiamo degli angoli ancora più chiusi. Infatti sull'acqua si osservano angoli di 104.5° . Ciò, sempre sulla base della teoria V.S.E.P.R., è ragionevole, perché stavolta ci sono due coppie solitarie, le quali fra loro si respingono molto di più in quanto giacciono su un solo atomo e quindi hanno meno spazio per delocalizzarsi, facendo chiudere maggiormente l'angolo idrogeno-ossigeno-idrogeno.

Quindi se considerassimo solo gli atomi di idrogeno e quello di ossigeno e le coppie di legame, diremmo che tale molecola è planare; se invece ragioniamo sulla geometria degli orbitali dell'ossigeno ci accorgiamo che non lo è, in quanto ci sono anche i due orbitali ibridi che ospitano le coppie solitarie.

Ricordiamo inoltre che l'ossigeno è fortemente elettronegativo rispetto all'idrogeno (3.5 contro 2.1), per cui la differenza in elettronegatività ΔEN è molto grande. Ne segue che sulla molecola la carica si delocalizza molto di più sull'ossigeno che sull'idrogeno. Tale fatto, unito alla presenza di coppie solitarie sull'ossigeno, rendono la molecola dipolare, cioè avente un momento di dipolo.

Ciò graficamente si rappresenta con una zona rossa indicante l'addensamento di elettroni, e con le zone blu che indicano la parziale carica positiva che si genera.

3.3.3 Molecole planari



Consideriamo la molecola BF_3 . Contando gli elettroni, i tre atomi di fluoro forniscono 7 elettroni ciascuno quindi 21, più i 3 elettroni forniti dal boro arriviamo a 24. Spendiamo 6 elettroni per formare 3 legami, ne restano 18 cioè 9 coppie, che suddividiamo in 3 coppie su ciascun fluoro, per cui non ne dovremo mettere sul boro.

La geometria che permette di minimizzare le repulsioni tra le tre coppie di legame è quella trigonale planare.

Se sul boro ci fossero state coppie solitarie questo discorso non sarebbe andato bene: la struttura non sarebbe stata planare.

3.3.4 Molecole lineari

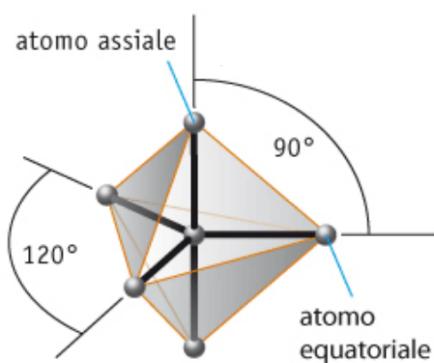


Consideriamo la molecola BeCl_2 . Sul berillio non ci sono coppie solitarie ma ci sono due coppie di legame.

La geometria che rende minima la repulsione tra queste è quella lineare.

3.3.5 Molecole con 5 coppie di elettroni

ES.1 PCl_5 (5 coppie di legame)



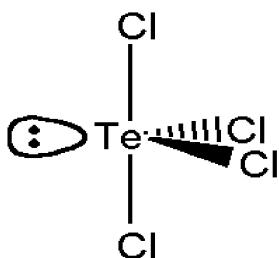
Nel pentacloruro di fosforo, il fosforo centrale ha cinque legami. Per spiegare tale fatto tramite l'approccio di Lewis abbiamo introdotto il concetto di valenza espansa, dicendo che il fosforo dispone degli orbitali 3d vuoti, virtuali, che sono ad alta energia ma non così alta da non essere accessibili, perché hanno stesso numero quantico principale, e grazie ad essi il fosforo può ospitare nel suo intorno un numero di elettroni superiore ad 8.

Per spiegare la geometria di tale molecola si va avanti sia con la teoria dell'ibridizzazione che con la teoria V.S.E.P.R.. Infatti si parla di ibridizzazione sp^3d , cioè si aggiunge un quinto orbitale di tipo d. In questo modo riusciamo già a spiegare la geometria, che viene confermata dalla V.S.E.P.R.: non avendo coppie solitarie sul fosforo, il poliedro che tiene più lontane le cinque coppie di legame è la bipiramide a base triangolare.

In essa il fosforo starà nel piano della base comune alle due piramidi, su cui ci sono anche 3 atomi di cloro distanti 120° l'uno dall'altro, che si dicono posti in posizione equatoriale. Gli altri due atomi di cloro giaceranno su un asse passante per il fosforo, perpendicolare alla base, per cui si dicono posti in posizione assiale.

ES.2 TeCl_4 (4 coppie di legame e una solitaria)

Nel momento in cui al posto delle coppie di legame abbiamo coppie solitarie, queste preferenzialmente andranno a sostituire atomi equatoriali.



Se quindi ad esempio avessimo un sistema con quattro coppie legate e una solitaria, questa andrebbe sul piano della base triangolare. È il caso del tetracloruro di tellurio.

In esso un atomo della base è sostituito da una coppia solitaria, la quale respingerà maggiormente le coppie legate, facendo assumere alla molecola una geometria detta "ad altalena".

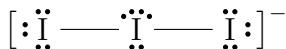
ES.3 ClF_3 (3 coppie di legame e 2 solitarie)



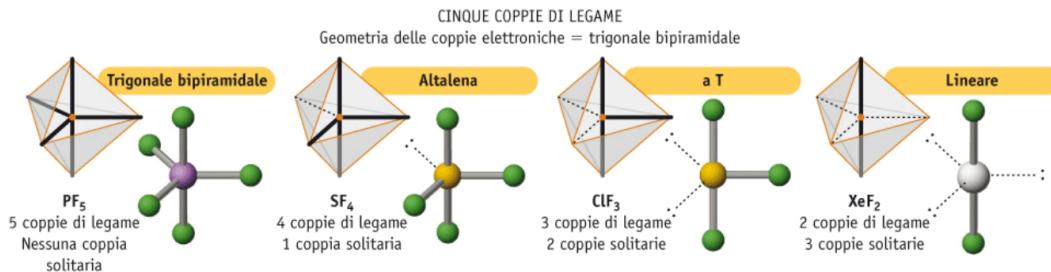
Se una seconda coppia solitaria va a sostituire un altro atomo in posizione equatoriale, come nel caso del trifluoruro di cloro, sul piano equatoriale si avranno ancora angoli di 120° e la geometria che viene fuori è detta "a T".

ES.4 I_3^- (2 coppie di legame e 3 solitarie)

Se anche una terza coppia solitaria va a sostituire l'ultimo elettrone equatoriale, come nel caso dello ione triioduro, ci aspettiamo una geometria in cui le 3 coppie solitarie sono poste sul piano equatoriale a 120° l'una dall'altra e i 3 atomi di iodio allineati lungo l'asse. Questa molecola è quindi lineare:



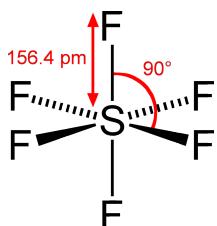
Nota: le varie geometrie si ottengono considerando solo le coppie legate, se considerassimo anche le coppie solitarie la geometria sarebbe quella di una bipiramide a base triangolare in ogni caso.



3.3.6 Molecole con 6 coppie di elettroni

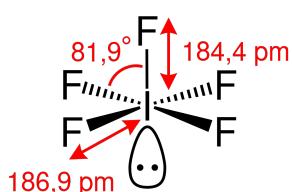
Per questi sistemi la teoria dell'ibridizzazione prevede il coinvolgimento di due orbitali d. Anche in questo caso avremo casi in cui ci sono più o meno coppie solitarie.

ES.1 SF₆ (6 coppie di legame)



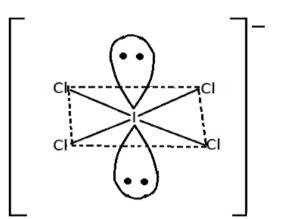
Un esempio di questo tipo di sistemi è l'esafluoruro di zolfo. La geometria che permette di rendere minime le repulsioni tra le sue sei coppie legate è quella della struttura ottaedrica, cioè una bipiramide a base quadrata, quindi sul piano equatoriale ci saranno quattro vertici tutti alla stessa distanza, per cui le varie facce triangolari saranno tutte uguali.

ES.2 IF₅ (5 coppie di legame e una solitaria)



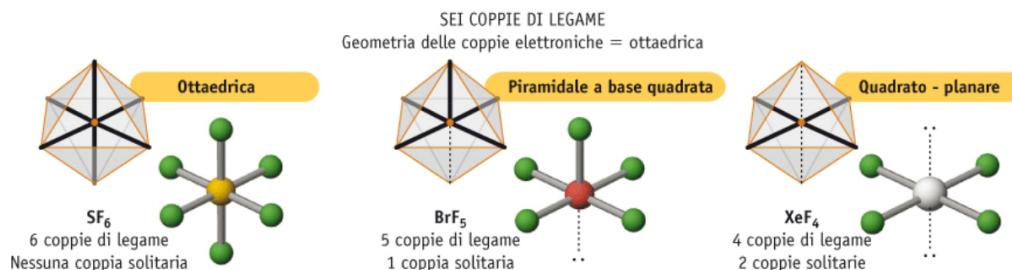
Se sostituiamo una delle coppie legate con una solitaria, essa andrà a disporsi in posizione assiale. Ne è un esempio il pentafluoruro di iodio. Per tale molecola la geometria è quella di una "piramide a base quadrata", in cui lo iodio non giace sul piano della base.

ES.3 ICl₄⁻ (4 coppie di legame e due solitarie)



Se sostituiamo anche una seconda coppia legata con una coppia solitaria, la repulsione respingerà l'atomo centrale di nuovo sul piano equatoriale e la molecola avrà una geometria planare quadrata. Ne è un esempio lo ione ICl₄⁻.

Nota: le varie geometrie si ottengono considerando solo le coppie legate, se considerassimo anche le coppie solitarie la geometria sarebbe quella di una bipiramide a base quadrata in ogni caso.



3.4 Modelli di legame

Studiamo adesso in dettaglio il legame chimico.

Prima di addentrarci nell'argomento però, bisogna notare che esistono specie chimiche di cui non esiste la molecola, ma solo il solido: i composti ionici. Un esempio di tali composti è l'NaCl: la specie molecolare del cloruro di sodio non esiste, ma esiste il solido.

Dobbiamo allora comprendere perché non esistono le molecole singole delle specie fortemente ioniche, per poi ragionare sul legame chimico, che ha una natura diversa nei sistemi molecolari.

Dobbiamo quindi rispondere a una serie di domande:

- Perché si formano le molecole, dato che molti sistemi non esistono come tali?
- Quali condizioni bisogna soddisfare affinché il composto che si forma a seguito di una reazione, sia stabile?
- Perché esistono geometrie ben definite?

Prima di andare avanti ricordiamo che, in linea generale, se facciamo reagire una specie A con una specie B otterremo una specie C in modo spontaneo solo se l'energia del sistema diminuisce.

Ricordiamo poi che qualunque stato legato avrà un'energia potenziale negativa: in un sistema AB dove A e B sono due atomi, essi sono legati se la loro energia potenziale è minore di zero; se per qualche motivo l'energia dovesse aumentare, nell'istante in cui essa diventasse pari a zero gli atomi non sarebbero più legati.

Ragioniamo solo sull'energia potenziale per via dell'esistenza del teorema del viriale, il quale afferma che

“La variazione dell'energia totale di un sistema ha lo stesso segno della variazione dell'energia potenziale”

Quindi la molecola AB si formerà nel momento in cui l'energia potenziale dei due atomi A e B diminuisce (fino a diventare negativa) man mano che li avviciniamo.

Per una molecola o un sistema di pochi atomi siamo in grado di fare ragionamenti estremamente sofisticati anche se non riusciamo a risolvere con esattezza l'equazione di Schrödinger, ma solo in maniera ragionevolmente approssimata, nel senso che le soluzioni ottenute non si discostano molto da valori che si ottengono sperimentalmente, ossia la descrizione approssimata risulta essere estremamente accurata per le capacità di calcolo e di modellizzazione ad oggi a disposizione.

Per essi si usa la teoria degli orbitali molecolari, che vedremo dopo.

Nell'istante in cui invece i sistemi che indaghiamo diventano complessi (molti atomi, molecole grandi con elevati pesi molecolari), non siamo più in grado, solo per esigenze di calcolo, di ottenere soluzioni approssimate ragionevolmente.

Per essi allora bisogna usare una catalogazione precedente, che si basava sul tipo di legame presente tra le molecole in esame. Un parametro estremamente utile a comprendere i sistemi è il concetto di elettronegatività, che è la tendenza che hanno i diversi atomi ad attrarre su di sé la carica di legame. Nel momento in cui uno dei due atomi costituenti il nucleo è abbastanza più elettronegativo dell'altro, si avrà una dislocazione della carica

di legame, per cui diremo che la molecola avrà una sua polarità, ossia mostrerà una parziale carica positiva e una parziale carica negativa, la quale nei fatti costituisce un dipolo.

In base al valore della differenza di elettronegatività, il legame verrà etichettato in vari modi:

- Se è piccola (fino a 0.4) si parla di **legame covalente**;
- Se inizia a crescere ma è comunque contenuta (da 0.4 fino a 1.9) si parla di **legame covalente polare**, e la molecola avrà una polarità cospicua.
- Se diventa molto grande (da 1.9 in poi) si parla di **legame ionico**.

3.4.1 Il legame polare

In questo caso ci saranno parziali cariche positive e negative, che possono venire indicate in diversi modi: o rispettivamente con δ^+ e δ^- , o con zone rosse e blu che indicano rispettivamente addensamento di elettroni e le zone che si sono positivizzate, o con una freccia con la punta e una croce, dove la punta è rivolta verso l'atomo più elettronegativo.

3.4.2 Il legame metallico

È necessario fare un discorso a parte per i sistemi metallici. Per essi è possibile immaginare che gli elettroni siano abbastanza liberi, nel senso che rispetto ai legami visti in precedenza gli elettroni sono legati pochissimo all'atomo, tanto da essere considerati come un gas che statisticamente neutralizza i nuclei, il quale viene detto *mare di elettroni*.

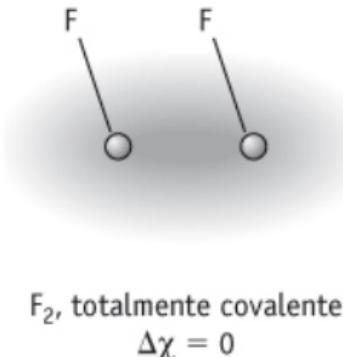


Nei metalli gli atomi occupano posizioni ben definite all'interno di una struttura cristallina. A differenza dei composti ionici, però, qua non possiamo parlare di ioni: gli atomi sono neutri, solo che i loro elettroni esterni occupano una banda e non più un livello. Finora infatti abbiamo parlato di energie ben precise per gli orbitali, ma non è più così all'interno di una banda, o per meglio dire l'energia dei singoli livelli continua ad esserci, ma poiché essi sono in numero elevato, possiamo immaginare che la differenza in energia tra un livello energetico e il successivo sia piccolissima, al punto tale da immaginare non più l'esistenza di orbitali con energie nette e separate, ma una banda all'interno della quale l'elettrone possa muoversi.

3.4.3 Esempi vari

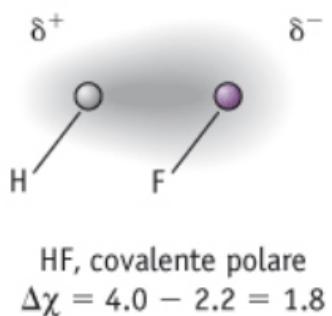
Nei vari esempi che seguono, per razionalizzare i valori sperimentali dei momenti di dipolo, ragioneremo sulla direzionalità dei legami e sulla differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti.

ES.1 F₂



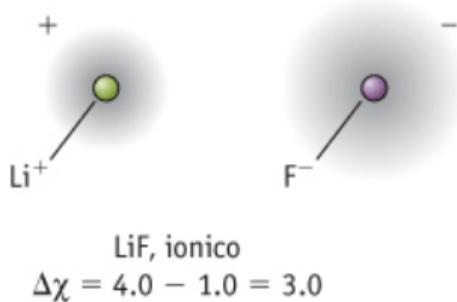
Due atomi di fluoro formano la molecola F₂. Sebbene il fluoro sia estremamente elettronegativo, i due atomi sono uguali, per cui la differenza in elettronegatività è pari a zero, quindi la condivisione dei due elettroni di legame è totale e il sistema è covalente.

ES.2 HF



Nell'acido fluoridrico la differenza di elettronegatività tra i due atomi è cospicua, e infatti la carica di legame (che può essere immaginata come una nube elettronica che circonda i due atomi) sarà più spostata verso l'atomo di fluoro e quindi meno presente sull'idrogeno. Il legame sarà allora covalente polare, con una parziale carica negativa δ⁻ sul fluoro e una parziale carica positiva δ⁺ sull'idrogeno.

ES.3 LiF



In un sistema come il fluoruro di litio, la differenza di elettronegatività è elevata, per cui non ci sarà la nube continua tra i due atomi.

Per questi sistemi si immagina che si abbia una cessione di elettroni, per cui non avremo Li e F ma Li^+ e F^- , cioè è come se il litio avesse ceduto il suo elettrone di valenza al fluoro, il quale tra l'altro acquistandolo avrà configurazione elettronica esterna tipo gas nobile.

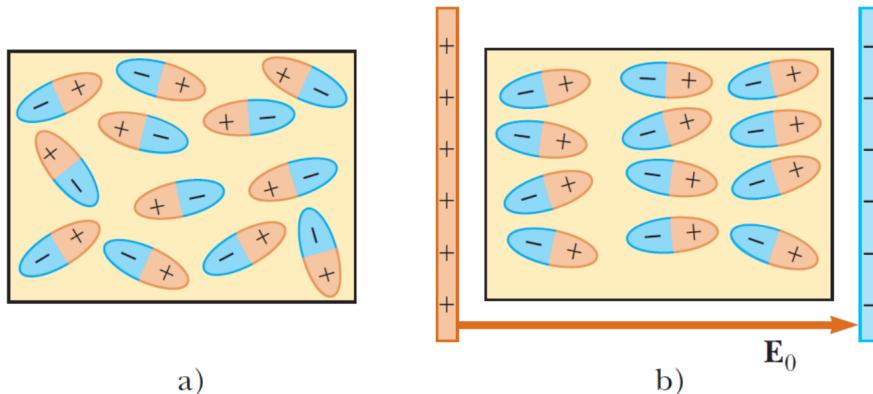
Un sistema siffatto è etichettato sistema ionico.

ES.4 HCl



Nell'acido cloridrico la differenza di elettronegatività tra idrogeno e cloro è abbastanza evidente, per cui il legame è covalente polare.

Dato che stiamo ipotizzando che su tale molecola ci sia una buona polarità, come conseguenza ci aspettiamo un momento di dipolo. Per verificarne l'esistenza basta mettere dell'HCl gassoso in un contenitore dove sono presenti le espansioni polari di un elettromagnete. Se il campo elettrico è nullo, l'orientazione delle molecole sarà casuale, se invece applichiamo una differenza di potenziale tra le due piastre osserveremo che le molecole si orientano in modo tale che il cloro sia rivolto verso la lamina positiva (a potenziale maggiore). Come facciamo ad accorgercene? Il sistema che si viene così a

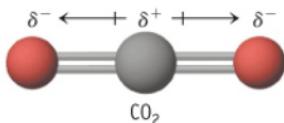


costituire è un condensatore, dove tra le armature anziché il vuoto c'è un dielettrico: l'HCl. In questo modo possiamo quindi misurare il momento di dipolo, la cui unità di misura nel SI è il Coulomb per metro, con cui le molecole danno dei valori dell'ordine di 10^{-30} , per cui si usa un'altra unità di misura che è il Debye (D). Vale la relazione:

$$1D = 3.336 \cdot 10^{-30}$$

Per l'acido cloridrico si misura un momento di dipolo pari a 1.03 D.

ES.5 CO₂



Descrivendo l'anidride carbonica col formalismo di Lewis notavamo che sul carbonio non ci sono coppie solitarie, perché raggiunge l'ottetto grazie ai due doppi legami carbonio-ossigeno, mentre su ciascun ossigeno ce ne sono due. La geometria che tiene più lontani i due atomi di ossigeno con le coppie di elettroni rimaste è quella lineare. La differenza in elettronegatività tra carbonio e ossigeno è cospicua, quindi singolarmente troviamo un momento di dipolo nei due diversi legami, ma questi si annullano a vicenda perché sono uguali in modulo ma opposti in verso. Pertanto questa molecola ha un momento di dipolo netto pari a zero, cioè non è polare, pur essendo polari i singoli legami.

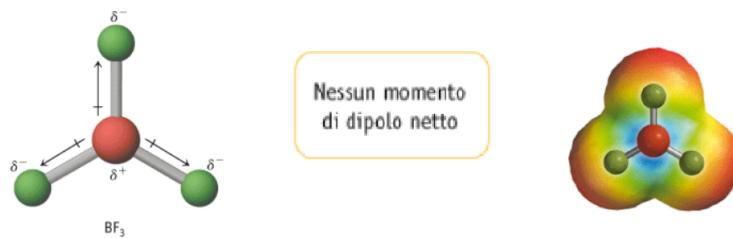
ES.6 H₂O



Descrivendo l'acqua col formalismo di Lewis notavamo due coppie solitarie sull'ossigeno. Dovendo ragionare su un sistema con 4 coppie di elettroni usiamo l'idea del sistema tetraedrico nel quale però le due coppie solitarie stringono il legame, che avrà un angolo di 104.5°. Considerando solo gli atomi, questa molecola sarà piana ma angolata.

La differenza in elettronegatività tra idrogeno e ossigeno è cospicua, per cui entrambi i legami mostreranno un momento di dipolo. In questo caso però, a causa della geometria molecolare, la loro composizione dà luogo ad un momento di dipolo netto pari a 1.85 D. Grazie ad esso l'acqua è la molecola che permette la vita.

ES.7 BF₃



Nel descrivere tale molecola abbiamo detto che il boro presenta ibridizzazione sp^2 , per cui essa sarà una molecola planare con angoli di 120°.

Il fluoro è parecchio più elettronegativo del boro, quindi ciascun legame mostrerà polarità, con la carica di legame addensata sul fluoro.

Essendo planare, la composizione dei tre momenti di dipolo, fra loro uguali in modulo, dà un momento di dipolo netto pari a zero, per cui il BF3 non ha polarità.

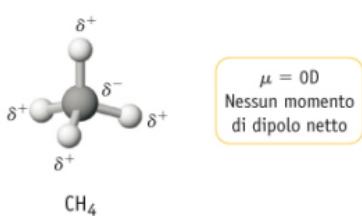
ES.8 Cl₂CO

Nel fosgene un atomo di carbonio centrale è legato all'ossigeno tramite un doppio legame e a due atomi di cloro tramite due legami semplici. Sia il cloro che l'ossigeno sono parecchio più elettronegativi del carbonio, quindi ciascun legame mostrerà polarità con la freccia rivolta verso gli atomi esterni. Il momento di dipolo del legame carbonio-ossigeno è più forte, per cui la composizione darà un momento di dipolo netto pari a 1.17 D.

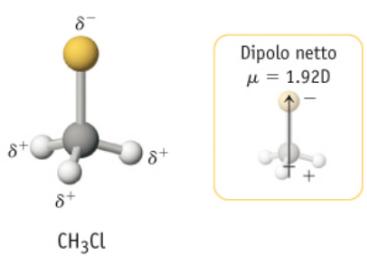
ES.9 NH₃

Nell'ammoniaca è l'azoto centrale ad essere più elettronegativo, e lo è parecchio rispetto all'idrogeno. Ne segue che ogni legame mostrerà una polarità la cui freccia è rivolta verso questo. Inoltre col formalismo di Lewis abbiamo visto che su di esso è presente una coppia solitaria, la quale lo solleva dal piano dei tre atomi di idrogeno, per cui il momento di dipolo netto sarà diverso da zero.

Se non ci fosse stata la coppia solitaria, l'azoto si sarebbe disposto nel piano individuato dai 3 idrogeni come nel caso del BF₃ e quindi non si avrebbe avuto un momento di dipolo netto.

ES.10 CH₄

Nel metano c'è una buona differenza in elettronegatività tra carbonio e idrogeno, ma a causa della sua geometria tetraedrica la risultante dei momenti di dipolo, uno per ciascun legame, è pari a zero. Nei fatti non si osserva alcun momento di dipolo.

ES.11 CH₃Cl (cloroformio)

Se nel metano sostituiamo un idrogeno qualunque con un atomo di cloro, la molecola così ottenuta mostra un momento di dipolo netto. Il motivo è che il momento di dipolo del legame cloro-carbonio non è più equivalente agli altri tre, per cui nella loro composizione non si annullano a vicenda.

ES.12 CH_2Cl_2 

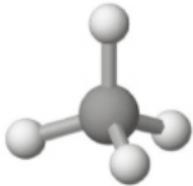
Se sostituiamo un secondo idrogeno con un altro atomo di cloro, la composizione dei momenti di dipolo ne darà uno netto ancora diverso da zero, sebbene minore rispetto al caso precedente.

ES.13 CHCl_3 

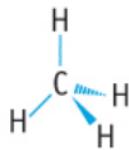
Sostituendo anche un terzo idrogeno con un ulteriore atomo di cloro, la composizione dei momenti di dipolo sarà anche stavolta diversa da zero, ma ancora più piccola.

ES.14 CCl_4 

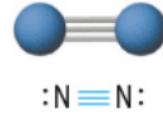
Nel momento in cui anche il quarto e ultimo idrogeno viene sostituito con un atomo di cloro otteniamo il tetrachloruro di carbonio, il cui sistema sarà di nuovo simmetrico. Per esso la composizione dei momenti di dipolo sarà pari a zero, fatto confermato dalle evidenze sperimentali.

ES.15 L'ordine di legame

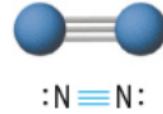
Ordine di legame 1



Ordine di legame 2



Ordine di legame 3



Consideriamo queste molecole, in modo da dare nuovamente il concetto di ordine di legame. Abbiamo detto che un legame semplice ha ordine di legame 1, uno doppio ordine di legame 2 e uno triplo ordine di legame 3. Tuttavia nell'istante in cui ci fossero sistemi per i quali qualche doppio legame si possa ripartire su più legami semplici l'ordine non era più intero, ma frazionario.

3.5 Il legame ionico

In esso la dislocazione delle cariche è totale, per cui immaginiamo che ci sia cessione dell'elettrone e in conseguenza a ciò si formino uno ione positivo e uno negativo.

3.5.1 Considerazioni energetiche nella formazione di un legame ionico

Immaginiamo di avere due atomi separati, ad esempio litio e fluoro.

Nella specie LiF effettivamente si hanno ioni litio e fluoruro, ossia il litio ha ceduto il suo unico elettrone esterno al fluoro.

Se il litio cede un elettrone, vuol dire che è stata spesa dell'energia per strapparglielo, per esattezza si deve spendere una energia pari a quella di prima ionizzazione del litio, che ammonta a 520 kJ/mol. Al contempo, poiché il fluoro sta acquistando un elettrone, dovrà emettere una certa quantità di energia pari alla sua affinità elettronica, che vale -328 kJ/mol. Questo significa che essa da sola non basta a ionizzare il litio, ossia se mettessimo vicini ma isolati due atomi, uno di fluoro e uno di litio, non si formerebbero questi ioni, in quanto il fluoro tenderebbe a catturare l'elettrone del litio, ma libererebbe un'energia non sufficiente a ionizzare il litio, poiché tale processo richiede più energia. Ne segue che questi due atomi isolati non daranno luogo alla specie molecolare Li^+F^- . Considerazioni analoghe valgono per qualsiasi altro composto ionico, come ad esempio l'NaCl: l'affinità elettronica del cloro non è sufficiente a strappare l'elettrone al sodio affinché diventi Na^+ , in quanto il suo potenziale di prima ionizzazione è più alto dell'affinità elettronica del cloro, per cui la molecola NaCl non può esistere come singola entità.

Tuttavia sia il fluoruro di litio, che il cloruro di sodio, esistono.

Dobbiamo quindi trovare la fonte di questo legame, cioè capire perché esiste il solido ma non la molecola singola.

La prima domanda che quindi ci poniamo è: "Dove sta la forza che tiene legati insieme questi ioni, dato che il sistema solido esiste?"

Una prima risposta è che essa deve stare nella struttura adottata in fase solida. È lì che dobbiamo cercare la ragione, perché se la molecola non esiste e il solido si è chiaro che in quest'ultimo ci sarà un qualche contributo in energia che permette la formazione della specie chimica.

Per mostrare la validità di tale ipotesi utilizziamo un ciclo termodinamico, chiamato **ciclo di Born-Haber**, che permette di spiegare l'esistenza dei solidi di tutti i sistemi ionici.

Il nostro obiettivo è capire perché possiamo prendere del litio solido $\text{Li}_{(s)}$, aggiungere del fluoro gassoso $\text{F}_{(g)}$ e ottenere il fluoruro di litio solido $\text{LiF}_{(s)}$ senza problemi.

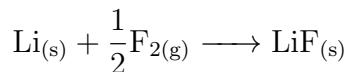
Il fluoruro di litio presenta una struttura solida nella quale ioni litio e ioni fluoruro occupano precise posizioni reticolari, quindi non è una struttura disordinata, anzi è estremamente ordinata.

L'energia che stiamo cercando è la variazione di entalpia che si ha nella formazione del solido ionico a seguito della reazione:



In questa reazione una mole di litio gassoso reagisce con una mole di fluoro gassoso per dare luogo ad una mole di fluoruro di litio solido, in quanto non esiste in forma gassosa. Purtroppo questa reazione è impossibile da realizzare, perché in natura non abbiamo né ioni litio gassosi, in quanto il litio è presente solo come composto insieme a qualche altro elemento, né ioni fluoruro gassosi, in quanto esiste in forma molecolare F_2 . Pertanto non possiamo partire da questi reagenti.

Quello che possiamo fare è partire dai composti del litio, fonderli e fare elettrolisi per ridurre il Li^+ a Li^0 tramite processi elettrochimici. Dopodiché facciamo reagire questo insieme al fluoro gassoso e otteniamo:



Notiamo che questa reazione è diversa da quella di partenza, ma se stiamo attenti a lavorare a pressione costante, le energie scambiate diventano variazioni di entalpia ΔH , che è una funzione di stato, per cui non dipenderà dal particolare percorso, ma solo da stato iniziale e finale. In altre parole possiamo fare avvenire questa reazione tramite il percorso diretto o tramite il percorso più complesso, contenuto all'interno del ciclo di Born-Haber, e la variazione di energia che si ha passando da reagenti a prodotti sarà la stessa. Ciò è possibile grazie alla **Legge di Hess**, la quale afferma che:

“Il calore scambiato a pressione costante in una reazione chimica che possa essere scomposta in più reazioni parziali è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali si evolve il sistema e dipende solo dagli stati iniziale e finale. La variazione di calore è pari alla somma algebrica delle variazioni di calore dei singoli stadi.”

A causa di tale legge, se abbiamo calori scambiati a pressione costante il sistema può essere rappresentato attraverso una serie di stati intermedi, ottenendo così un ciclo termodinamico e quindi le energie coinvolte dipendono solo dallo stato iniziale e da quello finale.

Il processo che si usa è il seguente:

- Si parte dal litio solido e si spende una certa energia ΔH_{atomiz} per portarlo in fase gassosa che chiamiamo energia di atomizzazione o evaporazione del litio, facilmente misurabile con un calorimetro.
- Si rompe la molecola biatomica del fluoro, passando così da F_2 a $2F$. L'energia così spesa è quella di dissociazione del fluoro che è detta *binding energy (BE)*. Poiché ci serve solo un atomo di fluoro e da ogni molecola ne otteniamo due, ci basta metà di questa energia.

A questo punto avremo litio e fluoro entrambi allo stato gassoso.

- Si fornisce l'energia di prima ionizzazione IP_1 del litio per ottenere il suo catione:
 $Li_{(g)} \longrightarrow Li_{(g)}^+ + 1e^-$
- L'elettrone ottenuto dalla ionizzazione del litio viene acquistato dal fluoro, il quale diventa F^- e cede un'energia pari alla sua affinità elettronica (EA).
- Arriviamo così ad avere ioni Li^+ e F^- gassosi, che sono i reagenti della reazione considerata inizialmente, la quale ci interessa poiché in essa vi è tutta la stabilità del sistema solido.

Essi insieme daranno luogo al fluoruro di litio solido e quindi pur non avendo fatto il percorso diretto siamo arrivati allo stesso prodotto.



Poiché stato iniziale e stato finale sono gli stessi, la somma di tutti questi calori deve essere uguale al calore scambiato nel percorso diretto.

Il calore di formazione emesso nel processo diretto lo sappiamo calcolare, mentre nel processo complesso non sappiamo misurare solo il calore emesso per passare dagli ioni gassosi al reticolo solido, il quale però può essere calcolato facendo la differenza tra valori sperimentali:

$$\Delta H_{\text{reticolo}} = \Delta H_{\text{complessivo}} - \Delta H_{\text{atomiz}} - \Delta H_{\text{BE}} - \Delta H_{\text{IP}_1} + \Delta H_{\text{EA}}$$

Si trova che, alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 bar, il ΔH complessivo è pari a -617 kJ/mol. È negativo perché quando mettiamo insieme litio e fluoro spontaneamente si forma il fluoruro di litio, emettendo tale calore.

Facendo la differenza tra tale calore e gli altri calori misurabili si trova che l'energia di reticolo vale -1050 kJ/mol, che viene emessa con la formazione del reticolo.

Quindi il legame chimico nei sistemi ionici sta tutto nella formazione del reticolo, cioè la stabilità del solido e la inesistenza della singola molecola sta nel fatto che in quest'ultima l'energia emessa dal fluoro quando acquista un elettrone non basta a ionizzare il litio, che è quello che dovrebbe cedere l'elettrone, per cui la molecola non potrà formarsi, mentre quando si forma il reticolo questi ioni liberano una grande quantità di energia, cosa che permette al solido di formarsi. Quindi è proprio all'interno del reticolo che si trova la stabilità di questo sistema: quando questi ioni vanno ad occupare precise posizioni reticolari si forma questo reticolo estremamente stabile con l'emissione di una quantità molto grande di energia.

Questo discorso vale per tutti i solidi ionici: non esistendo le loro molecole ma il loro solido sì, vuol dire che la stabilità è conferita dall'arrangiamento in fase solida.

N.B.: Se chiede di parlare del legame ionico attraverso un modello termodinamico descrivi il ciclo, ma se chiede perché abbiamo la necessità di usare il ciclo, il motivo è perché siamo interessati al $\Delta H_{\text{reticolo}}$, che è l'energia del reticolo cristallino. Perché in tale reazione da un lato abbiamo gli ioni gassosi e dall'altro abbiamo il solido con

un reticolo cristallino, per cui vogliamo conoscere l'energia che viene emessa quando quest'ultimo si forma. Partiamo da un'energia molto alta di questi ioni Li^+ e F^- gassosi e quando questi si uniscono per formare il solido emettono una quantità enorme di energia stabilizzando tantissimo il sistema. Questa energia emessa si chiama *energia reticolare* perché è l'energia del reticolo. Quindi in questo secondo caso la prima cosa da dire è: "L'energia reticolare è l'energia associata al processo nel quale sono reagenti, in questo caso particolare, ione litio gassoso e ione fluoruro gassoso, e il prodotto è il fluoruro di litio, ma noi non siamo in grado di effettuare questa reazione, perché questi reagenti non li abbiamo. Ecco perché usiamo il ciclo di Born-Haber, il quale ci permette di aggirare questo problema". Dopodiché si inizia a parlare del ciclo, quindi diamo la motivazione (voller conoscere l'energia del reticolo, che è quella che tiene insieme gli ioni nel reticolo).

3.5.2 Differenze tra composti molecolari e composti ionici

Per i composti molecolari esistono le singole molecole, per quelli ionici no: essi esistono solo in forma di reticolo cristallino, dove gli ioni occupano posizioni ben precise, alternandosi, in tutte e tre le direzioni. Ne segue che per questi si parla di **unità formula**.

La conseguenza di ciò è che se mettiamo in acqua ad esempio il glucosio $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, che è un composto molecolare, esso resta tale, mentre se mettiamo ad esempio il cloruro di sodio NaCl esso si dissocia in ioni Na^+ e Cl^- . Ciò che avviene è che l'acqua aggredisce il cristallo e stacca singoli ioni, i quali vengono portati in soluzione con delle molecole di acqua che li circondano. In particolare gli ioni positivi saranno circondati dagli atomi di ossigeno dell'acqua, in quanto essi reagiranno con la parziale carica negativa presente su questo, mentre gli ioni negativi saranno circondati dagli idrogeni dell'acqua poiché interagiranno con la parziale carica positiva presente su questi:



Dunque in soluzione si avranno ioni.

L'evidenza sperimentale di tale fatto si ottiene confrontando tre circuiti elettrici con una lampadina, dove in uno inseriamo in serie dell' NaCl solido, in un altro dell' NaCl fuso e in un terzo una soluzione di NaCl sciolto in acqua. Il primo non permette la conduzione (la lampada non si accende), il secondo permette una leggera conduzione (la lampada si accende ma la luce è fioca), il terzo permette una grande conduzione (la lampada si accende con luminosità maggiore).

Tale esperimento mostra l'esistenza degli ioni, che sono i portatori di carica che permettono la conduzione.

Se invece collegassimo la lampadina ad una soluzione acquosa contenente zucchero, la lampadina non si accenderebbe. Il motivo è che lo zucchero è un composto molecolare, per cui non si scioglie in acqua e non dà origine a ioni.



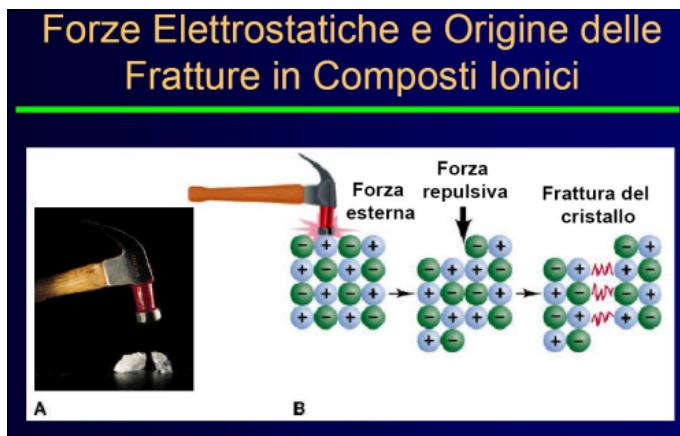
3.5.3 Proprietà fisiche dei composti ionici

Tipicamente i composti ionici sono duri, rigidi e fragili, cioè è facile romperli.

Se solidi, non conducono elettricità, per cui costituiscono dei buoni isolanti. Se invece li portiamo a fusione (che per tali composti significa portarli ad una temperatura di $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$) iniziano a condurre. Se invece li sciogliamo in acqua la mobilità degli ioni diventa elevata e la conducibilità è ancora maggiore. Tale fatto è la dimostrazione dell'esistenza degli ioni come portatori di carica.

In genere hanno temperature di fusione elevate, perché dobbiamo abbattere l'energia reticolare, che è molto elevata, per poter liberare gli ioni dal reticolo.

All'interno dei reticolati gli ioni sono disposti alternatamente nelle varie direzioni



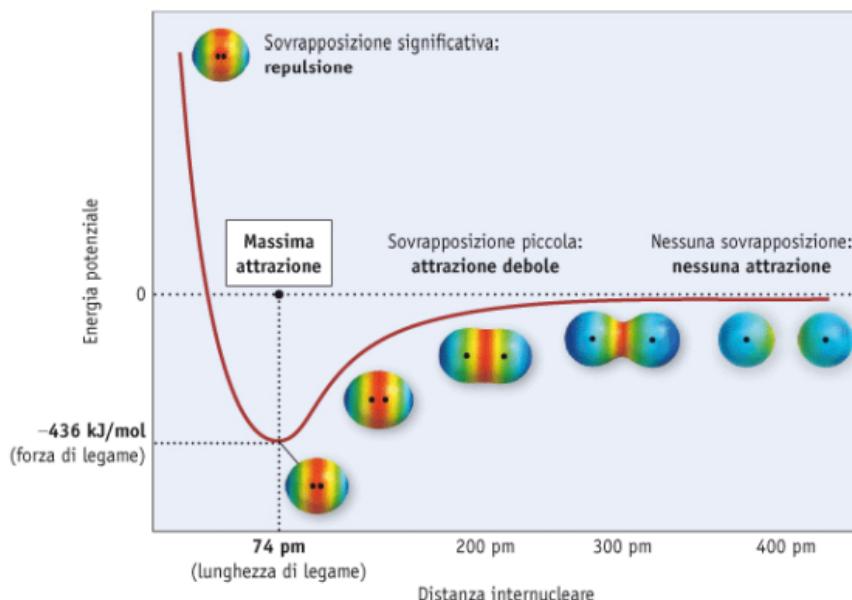
Immaginiamo un sistema bidimensionale. Se cerchiamo di rompere il cristallo, lo si deve spezzare e far scivolare il sistema in un piano. Se riusciamo a fare ciò, riusciamo a rompere il cristallo.

3.6 Il legame covalente

3.6.1 La formazione del legame covalente

Consideriamo due atomi di idrogeno, inizialmente posti a distanza infinita, che via via si avvicinano. Nella situazione iniziale possiamo dire che non esiste alcuna interazione fra i due atomi, ma nell'istante in cui consideriamo che la distanza tra di essi sia finita, seppur grande, i due atomi iniziano ad interagire.

Il grafico dell'energia potenziale ha il seguente andamento:



Essa sarà l'energia di due atomi di idrogeno che si avvicinano.

Inizialmente abbiamo valori di energia prossimi a zero, ossia quando la distanza è infinita questo sistema ha energia potenziale nulla. Nell'istante in cui la distanza diventa misurabile i due atomi iniziano ad interagire. Ciò significa che quando i due atomi si avvicinano si può già parlare di energia negativa e quindi i due atomi si stanno realmente legando, ossia possiamo immaginare che si inizi ad instaurare un legame chimico.

I due atomi si avvicineranno fino ad una certa distanza in cui si ha il minimo di energia per il sistema. Per due atomi di idrogeno legati tale minimo si ottiene quando la distanza di equilibrio (perché i due atomi vibrano, non sono rigidamente fermi) è pari a 0.74 Å. Se tentassimo di avvicinarli ulteriormente, l'energia inizierebbe a crescere velocemente superando persino lo zero, perché inizia ad essere rilevante la repulsione tra i nuclei e tra gli elettroni. Se invece li allontanassimo l'energia tenderebbe al valore $U=0$, che prende il nome di *asintoto di dissociazione*, e i due atomi non sarebbero più legati.

Nel punto di minimo in energia per due atomi di idrogeno si trova un valore di -436 kJ/mol, che è il valore di energia che dovremmo spendere per rompere il legame della molecola H_2 .

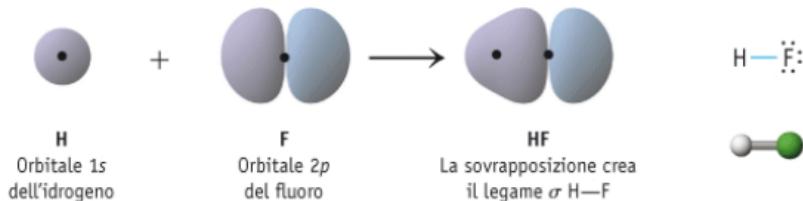
Seguendo questa curva sembrerebbe che siano possibili tutte le energie, ma non è così. Infatti abbiamo detto che l'energia è quantizzata, e tale è anche l'energia di vibrazione di due atomi di idrogeno all'interno di una molecola di H_2 , per cui solo alcuni dei valori rappresentati sono permessi. Questo modo di rappresentare l'energia è più adatto per un sistema macroscopico i cui valori di energia non siano quantizzati. Tuttavia si usa

comunque questa rappresentazione per sistemi quantizzati, dato che i valori possibili di energia stanno su questa curva.



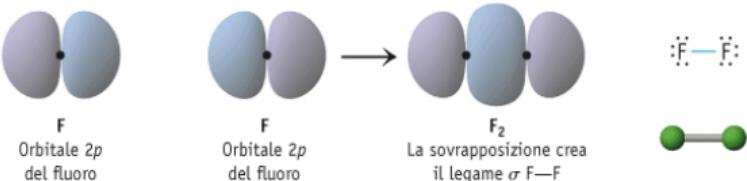
Quello che quindi stiamo immaginando è di avere due atomi di idrogeno con due orbitali 1s, ciascuno con un proprio elettrone. Questi due orbitali interagiscono tra di loro per dar luogo alla formazione di un legame chimico, ottenendo la molecola H_2 . Se abbiamo due orbitali di tipo s, cioè a simmetria sferica, si ottiene un legame di tipo σ , che è quello che rappresentiamo come una lineetta tra i due atomi di idrogeno.

Consideriamo adesso l'acido fluoridrico HF. Il fluoro è il primo degli alogeni e ha orbitali 2s e 2p come orbitali di valenza. L'orbitale 2s è parecchio interno come energia, quindi non adatto per interagire con l'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno. Abbiamo poi i tre orbitali p: uno di questi avrà i suoi lobi orientati lungo quello che etichettiamo *asse di legame*. L'orbitale p del fluoro orientato lungo tale asse, interagirà con l'orbitale 1s dell'idrogeno e formerà un legame σ , perché si ha sovrapposizione lungo l'asse di legame, sebbene gli orbitali interagenti siano uno di tipo s e uno di tipo p.



I due lobi dell'orbitale p hanno colori diversi, e ad interagire con l'orbitale s dell'idrogeno è quello che ha lo stesso colore di quest'ultimo. Il motivo è che i lobi degli orbitali p hanno segno opposto, pertanto affinché i due orbitali interagiscano si deve scegliere il lobo avente lo stesso segno dell's.

Prendiamo adesso in esame la molecola F_2 . Essendo due atomi identici, essi avranno gli stessi orbitali, e in particolare quelli più esterni nel fluoro sono i p. Per ciascun atomo di fluoro, uno dei tre giacerà lungo l'asse di legame:



Se li orientiamo in modo tale che i lobi che si affacciano l'uno sull'altro abbiano lo stesso segno, ancora una volta otterremo un orbitale σ , in quanto ci sarà addensamento lungo la congiungente dei due nuclei cioè lungo l'asse di legame, nonostante esso si stia formando tramite due orbitali p.

Da questi esempi deduciamo che il legame σ non necessariamente debba venir fuori da due orbitali di tipo s, ma può venir fuori anche un orbitale s e uno p o da due orbitali p. La cosa fondamentale è che gli orbitali che interagiscono siano orientati lungo la stessa direzione.

3.6.2 Gli orbitali molecolari

La teoria degli orbitali molecolari considera la molecola come un insieme di nuclei e di elettroni e, valutando le loro reciproche interazioni, determina le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni nella molecola in modo analogo a quello usato per individuare le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni negli atomi isolati.

Consideriamo la molecola più semplice che esista: la molecola H_2^+ . Il motivo per cui consideriamo lo ione piuttosto che la molecola H_2 è che questa è composta da due atomi di idrogeno, ognuno dei quali porta un elettrone, per cui nel complesso avremo due protoni e due elettroni, mentre nello ione abbiamo un solo elettrone. Tale fatto ci permette di studiarla tramite l'equazione di Schrödinger, per cui siamo in grado di ottenere le soluzioni esatte delle sue energie.

In termini semplici, l'atomo di idrogeno consiste di un protone e un elettrone. Nell'istante in cui abbiamo due protoni, quali energie bisogna considerare?



Una prima energia sarà data dall'attrazione tra l'elettrone e il nucleo dell'atomo di idrogeno A. Esso vale $E = -\frac{q^2}{r_{Ae}}$, ed essendo negativo abbassa l'energia del sistema.

Un secondo contributo analogo si avrà dall'attrazione tra l'elettrone e l'atomo di idrogeno B: $E = -\frac{q^2}{r_{Be}}$.

Un terzo e ultimo contributo sarà dato dalla repulsione tra i due nuclei. Tale energia vale $E = \frac{q^2}{r_{AB}}$, ed essendo positivo alzerà l'energia.

L'elettrone quindi interagisce con entrambi i nuclei:



Avremo tre distanze: quella tra il nucleo A e l'elettrone r_{Ae} , quella tra il nucleo B e l'elettrone r_{Be} e quella tra i due nuclei r_{AB} .

Va da ricordare che la meccanica quantistica studia stati stazionari, cioè indipendenti dal tempo, il che significa che stiamo immaginando la molecola come se fosse rigida, cioè nel momento in cui andiamo a fare questi calcoli immaginiamo che non esistano vibrazioni ecc.

I termini energetici che avremo sono:

$$\begin{array}{ccc}
 H_A^+ - H_B^+ & + & H_A^+ - e^- \\
 \text{repulsione} & & \text{attrazione} \\
 \frac{q^2}{r_{AB}} & - & \frac{q^2}{r_{Ae}} - \frac{q^2}{r_{Be}}
 \end{array}$$

Se immaginiamo di avere particelle in posizioni fissate, possiamo andare a vedere qual è la composizione delle forze.



Si nota che se questo elettrone, anziché essere fra i due nuclei fosse in una regione diversa (ad esempio a destra del nucleo B) sentirebbe l'attrazione di un nucleo, ma non è detto che senta quella dell'altro.

Quindi formalmente se l'elettrone viene immaginato come una particella, è chiaro che la sua posizione nello spazio è importante.

Secondo la teoria degli orbitali molecolari, quando si formano le molecole, il numero totale di orbitali molecolari è sempre uguale al numero totale degli orbitali atomici degli atomi che si combinano. Questo significa che se un atomo ha n orbitali di valenza, tutti questi contribuiranno a formare un ugual numero di orbitali molecolari.

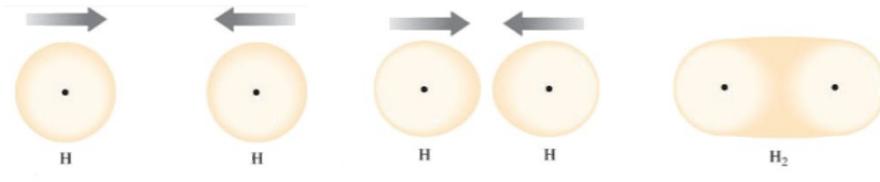
In questo esempio abbiamo un orbitale 1s su ciascun atomo di idrogeno, per cui otterremo due orbitali molecolari: avremo una combinazione detta **in fase** delle funzioni d'onda $1s_A + 1s_B$, e una combinazione detta **fuori fase** delle funzioni d'onda $1s_A - 1s_B$. La prima è detta **combinazione di legame**, la seconda di **antilegame**. In termini spaziali significa che per una data molecola lo spazio si divide in due regioni che daranno luogo, se è lì presente l'elettrone, alla combinazione legante e a quella antilegante:



L'orbitale di antilegame si chiama così perché riempirlo non dà forza, anzi tende a distruggere il legame, a differenza di quello di legame che se riempito rafforza il legame.

Deduciamo che di volta in volta dovremo fare i conti, in modo da capire quanti sono gli orbitali interagenti e quanti elettroni abbiamo a disposizione, in quanto le proprietà del legame dipenderanno da quanti orbitali di legame e quanti di antilegame si riempiranno.

Sappiamo che sovrapporre due orbitali atomici di tipo s significa ottenere orbitali molecolari di tipo σ . Supponiamo di avere due atomi di idrogeno distanti. Man mano che li avviciniamo, anche i loro orbitali atomici si avvicineranno, fino a sovrapporsi. Se ricordiamo l'andamento dell'energia potenziale, essa ha un minimo ad una distanza ben precisa sopra e sotto la quale l'energia è maggiore:



Supponiamo di essere alla distanza esatta che produce un minimo di energia. Essendoci un addensamento lungo la congiungente dei nuclei ovvero lungo l'asse di legame, si ha un'interazione di tipo σ .

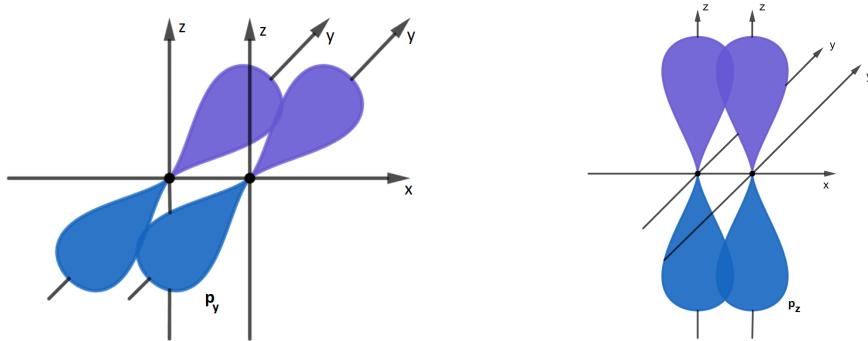
Anche un orbitale s con un orbitale p, e persino due orbitali p orientati entrambi lungo l'asse di legame, danno luogo a un'interazione σ che produce due orbitali: uno di legame σ e uno di antilegame σ^* .



(Nel grafico è riportata solo la combinazione di legame).

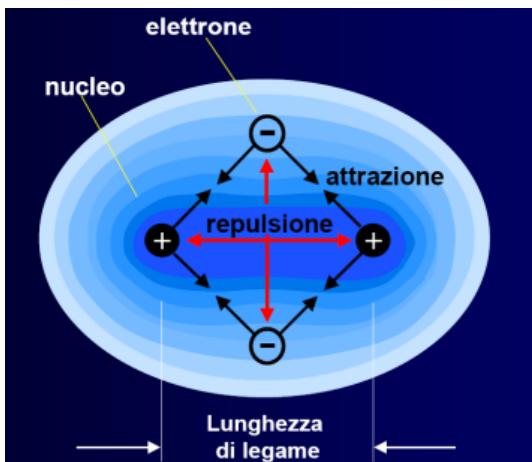
L'orbitale molecolare di legame sarà quello nel quale i lobi degli orbitali atomici interagenti (cioè le funzioni d'onda) hanno lo stesso segno, mentre in quello di antilegame hanno segno opposto.

Nel caso di interazione σ tra due orbitali p, se abbiamo stabilito (come nel caso del grafico) che questi siano orientati lungo l'asse x, gli orbitali p_y e p_z saranno perpendicolari a tale asse e daranno luogo a sovrapposizioni π :



Quindi per una coppia di orbitali p avremo una sovrapposizione diretta lungo la congiungente dei due nuclei, mentre per le altre due coppie la sovrapposizione avverrà sopra e sotto.

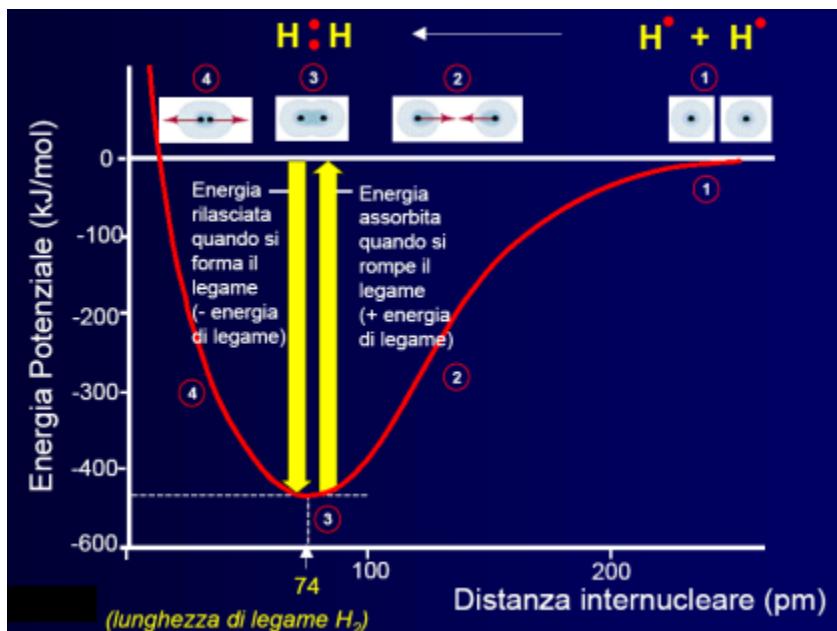
Consideriamo adesso le forze attrattive e repulsive nel legame covalente:



Questo è il modello che dobbiamo considerare quando studiamo composti nei quali il legame è covalente. In questo caso non stiamo parlando di cessione di elettroni, come invece se ne parla nel legame ionico.

Se abbiamo due nuclei di idrogeno e due elettroni, questi ultimi daranno luogo a forze attrattive in certe posizioni rispetto ad altre.

Riguardiamo la formazione della molecola H_2 :



Due atomi di idrogeno inizialmente molto distanti hanno energia potenziale praticamente nulla, ossia non interagiscono. Iniziamo ad avvicinare i due atomi e l'energia potenziale si abbassa. Appena li avviciniamo fino a 0.74 Å raggiungiamo il minimo. Si sono così formati i due orbitali molecolari, uno di legame e uno di antilegame. Se avvicinassimo i due atomi ancora di più, l'energia potenziale tornerebbe a crescere a causa delle interazioni repulsive tra i nuclei e tra gli elettroni, i quali si troverebbero a occupare la stessa piccola regione di spazio. Quindi la distanza intermolecolare è importante al fine di capire se questo sistema ha raggiunto il minimo di energia.

Per il sistema non sono possibili tutte le energie, ma solo alcuni valori quantizzati di questa.

3.6.3 Orbitali molecolari leganti ed antileganti σ

Ragioniamo ancora sulla molecola H_2 .

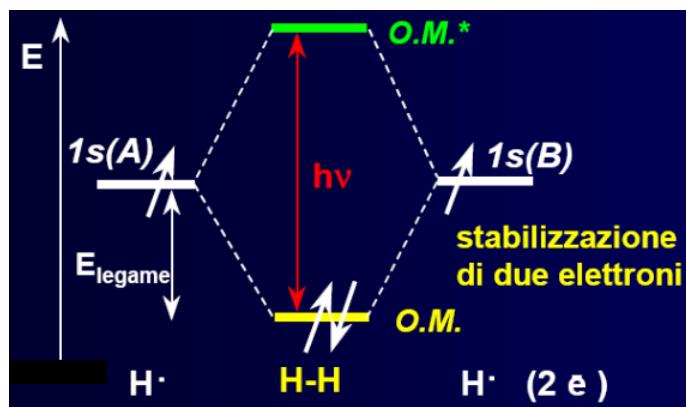
Abbiamo due orbitali atomici, che chiameremo $1s(A)$ e $1s(B)$. Quando combiniamo le funzioni d'onda con lo stesso segno, avremo la combinazione *in fase* o *legante*, la cui funzione d'onda è data da una combinazione lineare delle funzioni d'onda atomiche:

$$\Psi(VB) = \Psi(1s)A + \Psi(1s)B \quad (\text{combinazione legante})$$

Se invece i due orbitali $1s$ interagiscono con funzioni d'onda il cui segno è opposto, avremo la combinazione *fuori fase* o *antilegante*:

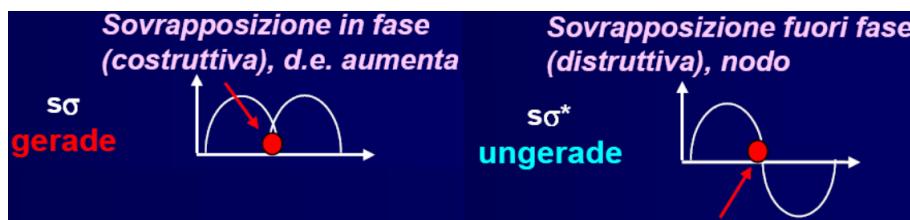
$$\Psi^*(VB) = \Psi(1s)A - \Psi(1s)B \quad (\text{combinazione antilegante})$$

Tracciamo una scala energetica:



In questa scala qualitativa, abbiamo due orbitali di due atomi identici, quindi li mettiamo a pari livello. La freccia ↗ sta a indicare la presenza di un elettrone su ciascun orbitale.

Si avrà una interazione in fase con abbassamento di energia e una fuori fase con innalzamento in energia.



La funzione d'onda molecolare dell'orbitale legante mostra addensamento lungo la congiungente dei nuclei, quella dell'orbitale antilegante mostra un nodo lungo essa.

Dato che abbiamo solo due elettroni, entrambi andranno a riempire il livello più basso in energia. Quindi avremo una stabilizzazione netta di questi due elettroni, i quali prima si trovavano a un livello energetico più alto negli orbitali $1s$, mentre adesso si

trovano a energia più bassa perché la combinazione in fase si è stabilizzata. Lasciamo invece vuoto l'orbitale molecolare di antilegame.

La molecola allora si forma perché c'è una stabilizzazione netta di questi due elettroni, che passano da una energia più alta ad una più bassa.

Quando si hanno queste interazioni verrà sempre mantenuto il baricentro di energia, ciò significa che la differenza di energia tra il livello di partenza e l'orbitale molecolare di legame sarà uguale alla differenza di energia tra il livello di partenza e l'orbitale molecolare di antilegame, ossia da un punto di vista energetico la stabilizzazione sarà uguale alla destabilizzazione, cioè le due quantità sono uguali.

La molecola H_2 quindi esiste solo perché i due elettroni dei due atomi di idrogeno interagenti andranno a occupare il livello più basso in energia, avendo quindi un guadagno netto da un punto di vista energetico.

3.6.4 L'ordine di legame (O.L.)

Adesso possiamo esplicitare meglio il concetto di ordine di legame.

Esso va calcolato così:

$$O.L. = \frac{n^{\circ} \text{ di elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ di elettroni antileganti}}{2}$$

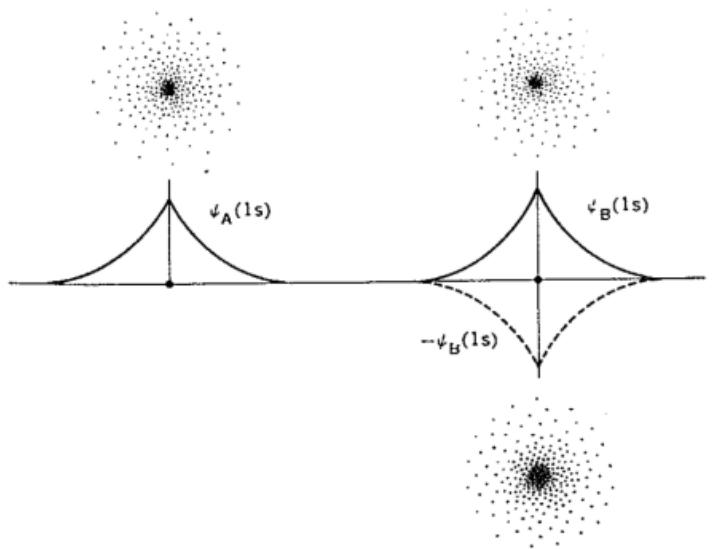
dove gli elettroni leganti sono gli elettroni presenti negli orbitali di legame e quelli antileganti sono quelli presenti negli orbitali di antilegame.

Nel caso della molecola H_2 abbiamo 2 elettroni negli orbitali di legame e 0 elettroni in quelli di antilegame, per cui

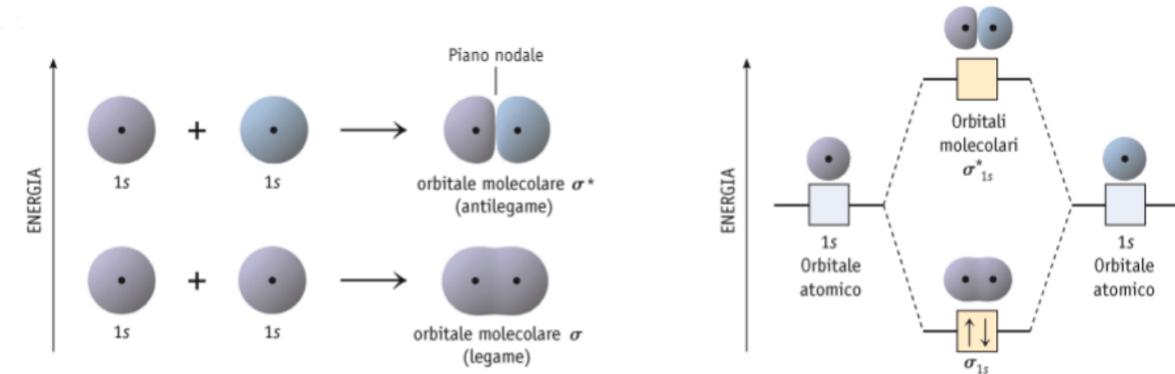
$$O.L. = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Essendo l'ordine di legame pari a 1, questa molecola si scrive con un legame semplice.

Immaginiamo di avere due atomi di idrogeno A e B. La rappresentazione grafica delle loro funzioni d'onda è

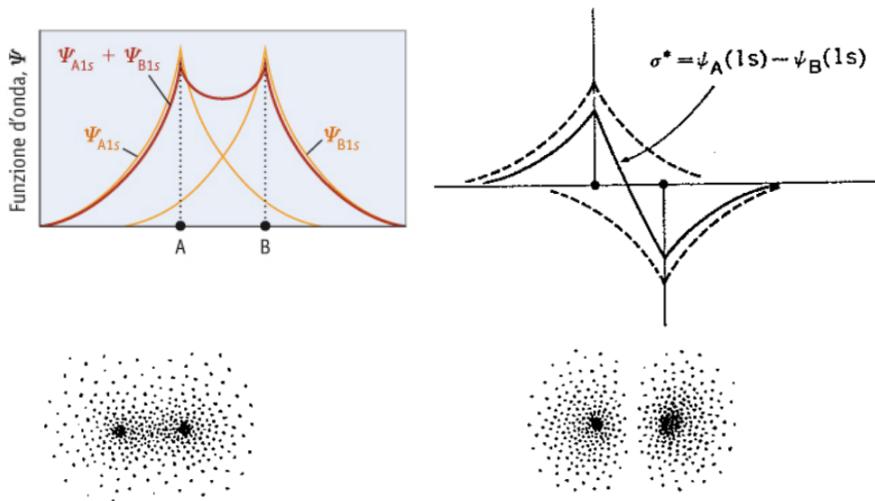


Immaginiamo quindi di avvicinare i due nuclei, sia nel caso della combinazione in fase che in quello della combinazione fuori fase:



Se combinassimo due orbitali 1s con lo stesso segno di due atomi di idrogeno otterremo un orbitale molecolare di legame (di tipo σ perché il legame avviene lungo la congiungente dei nuclei).

Se combiniamo due orbitali 1s con segni diversi otteniamo un orbitale molecolare di antilegame (di tipo σ^*), infatti abbiamo un nodo lungo l'asse di legame.



Possiamo quindi combinare sia due parti entrambe positive che una parte positiva e una negativa.

Nel primo caso quello che succede è che avvicinando i nuclei avremo una zona in comune, per cui la funzione si alza, cioè lungo la congiungente dei nuclei, nell'orbitale σ di legame, si avrà la funzione che cresce.

Al contrario, nell'altro caso, esattamente al centro tra i due nuclei la funzione si annulla (ci sarà un piano nodale).

Si ha quindi sovrapposizione di orbitali che rappresentiamo con la funzione d'onda e, a seconda che si abbia combinazione in fase o fuori fase, aumenterà l'ampiezza della funzione d'onda tra i due nuclei o viceversa diventerà zero.

Dunque avremo sempre una combinazione in fase che darà luogo ad un orbitale σ e una fuori fase che darà luogo a un orbitale σ^* . Dopodiché aggiungeremo gli elettroni, che nel caso della molecola H₂ occupano esclusivamente l'orbitale molecolare di legame.

Quindi sostanzialmente rispetto ad un valore di energia che possiamo immaginare essere il punto di riferimento (ossia l'energia degli orbitali non interagenti), avremo un

abbassamento in energia della combinazione in fase e un innalzamento in energia della combinazione fuori fase.

Iniziamo allora a vedere quanti elettroni riusciamo a sistemare in questo sistema costituito da due orbitali atomici interagenti che formano due orbitali molecolari:

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$\sigma^*(1s)$	\square	\square	$\boxed{1}$	$\boxed{\downarrow\downarrow}$
$\sigma(1s)$	$\boxed{1}$	$\boxed{\downarrow\downarrow}$	$\boxed{\downarrow\downarrow}$	$\boxed{\downarrow\downarrow}$
Numero di elettroni	1	2	3	4
Ordine di legame	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0

- Esiste la molecola H_2^+ , avente due atomi di idrogeno e un solo elettrone, il quale andrà nell'orbitale a più bassa energia. Questa è inferiore rispetto all'energia del sistema di riferimento, quindi questa molecola deve esistere. Il suo ordine di legame è $1/2$;
- Con la molecola H_2 riempiamo totalmente il livello più basso in energia con due elettroni. L'ordine di legame sarà 1, quindi per rappresentare questa molecola mettiamo un legame semplice;
- L'elio è l'elemento successivo all'idrogeno, quindi ha due elettroni, ma l'orbitale continua a essere l' $1s$, per cui nella molecola He_2 si genera ancora un orbitale σ e uno σ^* . Stavolta però avremo in totale quattro elettroni, il che significa che riempiamo totalmente sia l'orbitale di legame che quello di antilegame. Quindi non ci sarà alcun guadagno in energia rispetto alla situazione dei due atomi non interagenti, perché, avendo mantenuto il baricentro di energia, l'energia guadagnata riempiendo totalmente l'orbitale di legame è uguale a quella persa riempiendo totalmente l'orbitale di antilegame.

L'ordine di legame allora sarà pari a zero. il che significa che questa molecola non può esistere, e nei fatti l'elio non esiste in forma molecolare;

- Supponiamo per assurdo che l' He_2 esista e strappiamogli un elettrone: otterremo la specie He_2^+ , avente tre elettroni. Due di questi riempiranno l'orbitale molecolare di legame e solo uno riempirà parzialmente quello di antilegame. Siccome due elettroni si stabilizzano e solo uno si destabilizza, si avrà un guadagno in energia. Infatti anche l'ordine di legame risulta diverso da zero: esso è pari a $1/2$.

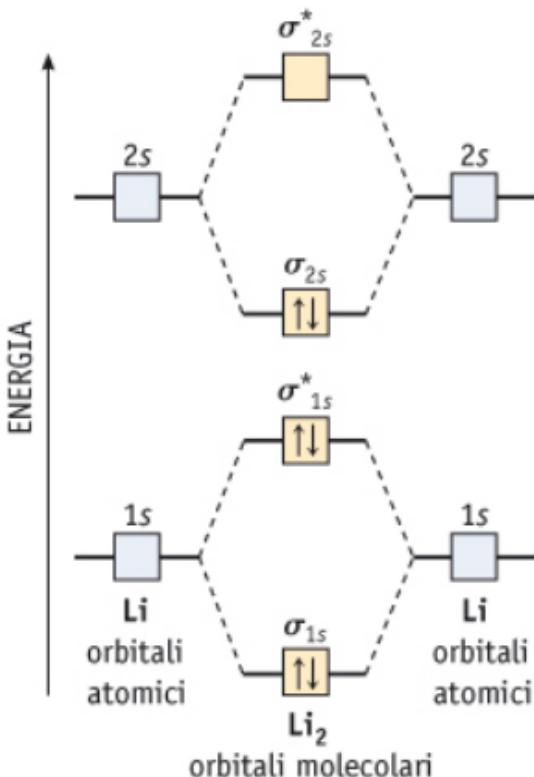
In questo modo dimostriamo che non può esistere la molecola He_2 , ma esiste il suo catione He_2^+ .

Ciò che stiamo studiando è l'esito di una trattazione quanto-meccanica, e per questi sistemi il modello che ci propone la meccanica quantistica è perfetto, perché nei fatti ci permette di razionalizzare l'esistenza o meno di alcune molecole.

Consideriamo adesso il litio, che è un metallo.

Immaginiamo la molecola fatta da due atomi di litio. Può esistere questa molecola?

Consideriamo gli orbitali coinvolti, i quali non sono tutti quelli di valenza, perché se abbiamo l'orbitale 2s dobbiamo avere anche gli orbitali 2p, in quanto avendo il numero quantico principale pari a 2, 1 può valere 0 (orbitali s) o 1 (orbitali p). Tuttavia non abbiamo elettroni a sufficienza per riempire i livelli 2p, quindi non li rappresenteremo:



Abbiamo gli orbitali 1s totalmente pieni perché nel litio l'1s è pieno con due elettroni, quindi in totale ne avremo quattro. Avremo poi la combinazione in fase e quella fuori fase dei due livelli 1s. Dunque abbiamo due orbitali molecolari con quattro elettroni, quindi riempiamo totalmente sia l'orbitale σ_{1s} che quello σ_{1s}^* , pertanto questi elettroni non contribuiranno all'ordine di legame ($2-2=0$), ossia questi livelli non contribuiscono al legame chimico nella molecola Li_2 .

Andiamo adesso all'orbitale 2s. Il litio sta sotto l'idrogeno, per cui la sua configurazione elettronica esterna è $2s^1$, cioè un solo elettrone.

Quello che vale per gli 1s vale anche per i 2s, quindi avremo un'altra combinazione in fase σ_{2s} e una fuori fase σ_{2s}^* . Abbiamo solo due elettroni in totale, i quali andranno ad occupare il livello più basso in energia, cioè l'orbitale σ_{2s} , lasciando vuoto il σ_{2s}^* . Già da ciò capiamo che questa molecola ha una sua stabilità.

Se andiamo a calcolare l'ordine di legame avremo $(4-2)/2=1$: la molecola Li_2 esiste e va scritta con un legame semplice $\text{Li}-\text{Li}$.

Non era nemmeno necessario rappresentare i livelli 1s perché sono a numero quantico inferiore, per cui non sono di valenza.

3.6.5 Orbitali molecolari leganti ed antileganti π

Andiamo a ragionare sugli orbitali p:

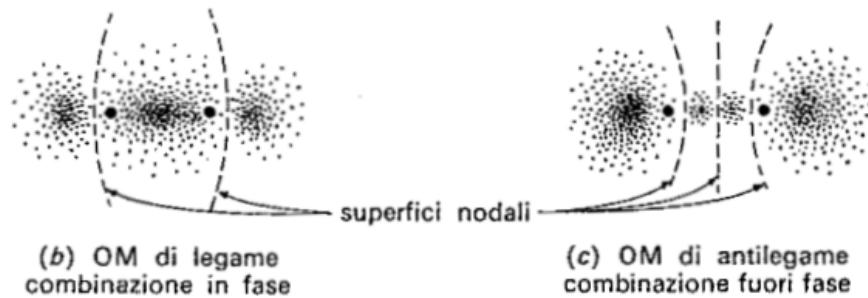


Con "atomi di idrogeno separati nello stato $2p_x$ " si intende che gli orbitali sono stati ottenuti come soluzioni esatte dell'equazione di Schrödinger scritta per l'atomo di idrogeno, ma poi le usiamo per qualunque altro atomo. Quindi non dobbiamo scordare che quando rappresentiamo gli orbitali stiamo usando gli orbitali ottenuti per l'atomo di idrogeno, perché quelli rappresentano le soluzioni esatte. Stiamo anche pensando che sia ragionevole usare questi orbitali anche per atomi polielettronici, tenuto conto del fatto che ciò che cambia sarà la diversa penetrazione rispetto al nucleo, visto che ci saranno orbitali interni pieni e pertanto schermanti rispetto agli elettroni esterni, e dunque la diversa carica nucleare efficace sentita dagli elettroni esterni. Ne abbiamo parlato studiando la teoria atomica: noi apportiamo delle correzioni a questi sistemi, ma quando rappresentiamo le forme degli orbitali usiamo sempre gli orbitali dell'atomo di idrogeno. Quindi indipendentemente dal fatto che l'atomo di idrogeno, nel suo stato fondamentale, possiede un elettrone solo nell'orbitale $1s$, per quest'atomo possiamo ottenere tutte le funzioni ($1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ e anche oltre).

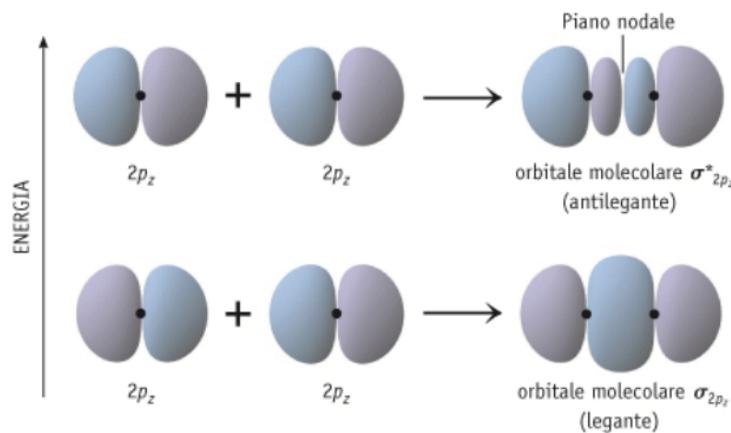
Se avviciniamo i due nuclei, avremo una sovrapposizione delle funzioni d'onda per quanto attiene alla combinazione lineare. Si ha un addensamento, cioè aumenta l'ampiezza della funzione d'onda lungo la congiungente dei nuclei.

Se invece facciamo interagire le funzioni d'onda con segno opposto otteniamo un nodo al centro, lungo l'asse di legame, che non esiste nella combinazione in fase.

Usiamo adesso la rappresentazione a nuvolette. In essa abbiamo un addensamento dei puntini della nuvoletta lungo l'asse di legame per la combinazione in fase, al contrario avremo un nodo nella combinazione fuori fase:

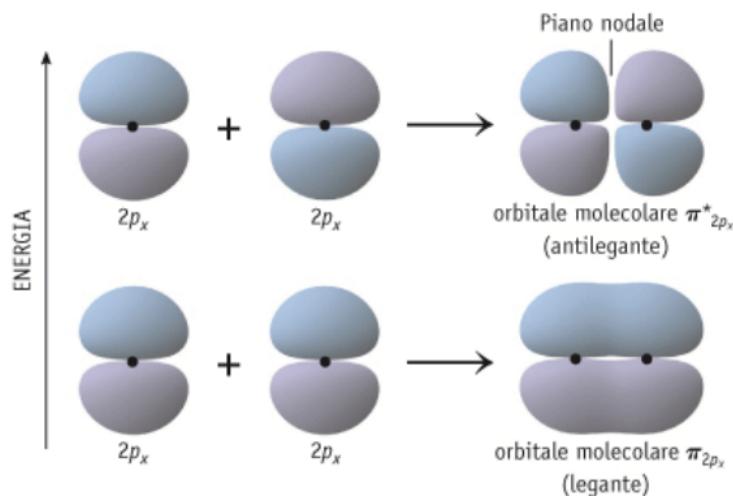


La funzione d'onda dell'orbitale p di per sé ha un nodo: essa cambia segno all'origine degli assi. Ne segue che nella combinazione in fase avremo tre lobi più i due nodi all'origine mentre nella combinazione fuori fase avremo quattro lobi e tre nodi. Graficamente:



Questo vale per gli orbitali che puntano lungo l'asse di legame, i quali daranno luogo a combinazioni σ di legame e σ^* di antilegame.

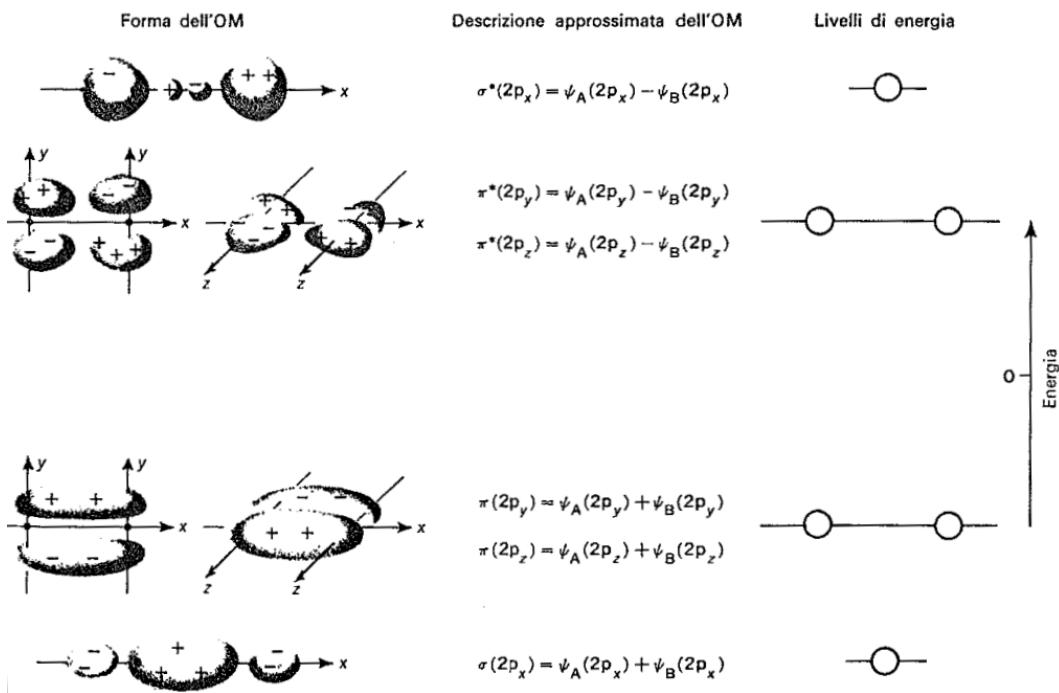
Consideriamo gli orbitali p perpendicolari all'asse di legame:



Tali orbitali daranno luogo ad una combinazione in fase, ma perpendicolarmente all'asse di legame, ossia stavolta lungo l'asse di legame ci sarà un piano nodale, e ad una combinazione fuori fase.

Gli orbitali perpendicolari all'asse di legame in totale sono quattro, quindi daranno luogo a 4 orbitali molecolari, due in fase e due fuori fase.

Non contando gli orbitali s, abbiamo tre orbitali p su ogni atomo (p_x , p_y , p_z) e in totale ne avremo sei, da cui segue che avremo sei orbitali molecolari: tre in fase e tre fuori fase. In termini di energia si ha:



Due orbitali p_x che puntano l'uno sull'altro danno luogo alle configurazioni σ_p di legame e σ_p^* di antilegame, le quali da un punto di vista energetico stanno rispettivamente più in basso e più in alto.

I due set p_y e p_z perpendicolari all'asse di legame danno luogo alle combinazioni π di legame e π^* di antilegame.

Gli orbitali π_{2p_y} e π_{2p_z} , così come avviene per i $\pi_{2p_y}^*$ e $\pi_{2p_z}^*$, sono degeneri, ossia sono allo stesso livello di energia.

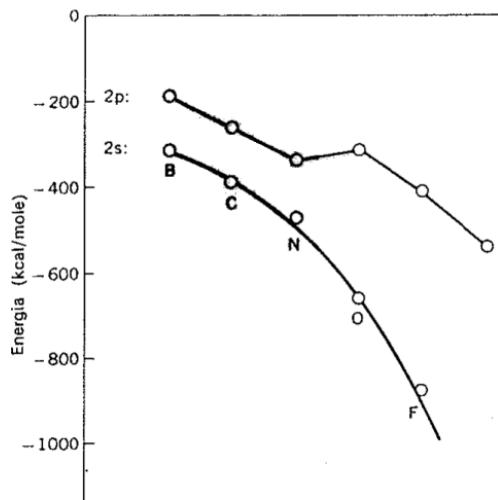
In totale riempiremo gli orbitali, sia di legame che di antilegame, con 12 elettroni. Con 12 elettroni la molecola si distrugge, fino a 11 esiste.

La sequenza, dall'energia più bassa a quella più alta, degli orbitali molecolari generati a partire da orbitali p è dunque: σ , π , π^* , σ^* .

3.6.6 L'anomalia di B, C, N

Si ha però un'anomalia: boro, carbonio e azoto hanno una differenza energetica tra gli orbitali 2s e gli orbitali 2p più piccola di quella osservata subito dopo, cioè dall'ossigeno in poi.

Ragionando in kcal/mol, la differenza energetica tra gli orbitali 2s e i 2p di B, C, N è di circa 100 kcal/mol. Tale differenza arriva a 300 kcal/mol quando si arriva all'ossigeno:



Se la distanza energetica tra i livelli 2p e i livelli 2s è piccola ciò che succede è che l'orbitale σ_{2s} si abbassa in energia, mentre l'orbitale σ_{2p} che è subito dopo si alza in energia a tal punto da capovolgere l'ordine, ossia quest'orbitale, interagendo con quelli più interni, si sposta fino a superare l'energia dei livelli π_{2p} . Quindi per boro, carbonio e azoto la sequenza energetica è $\pi, \sigma, \pi^*, \sigma^*$:



Vediamo in dettaglio tutte le forme degli orbitali:



- Partendo dagli 1s, la combinazione di due di questi orbitali darà luogo ad un σ ed un σ^* ;
- Anche i livelli 2s danno luogo ad un σ ed un σ^* ;
- I tre orbitali atomici p presenti su ciascun atomo daranno luogo alle combinazioni, in ordine energetico crescente, π , σ , π^* , σ^* . A questo punto sarà solo una questione di riempimento.

Consideriamo la molecola N₂. Col formalismo di Lewis, la rappresentavamo con un legame triplo. Contando anche i livelli 1s ogni azoto ha 7 elettroni, per un totale di 14. Se andiamo a riempire gli orbitali molecolari, arriveremo al σ_{2p} . Gli elettroni di legame sono 10, quelli di antilegame 4. L'ordine di legame è pari a $(10-4)/2=3$, ecco perché si usa un triplo legame per rappresentare tale molecola. Quindi con la teoria degli orbitali molecolari arriviamo alla stessa risposta ottenuta con l'approccio di Lewis.

Dall'ossigeno in poi ritorniamo al diagramma inizialmente discusso, ossia la sequenza energetica è σ_{1s} , σ_{1s}^* , σ_{2s} , σ_{2s}^* , σ_{2p} , π_{2p} , π_{2p}^* , σ_{2p}^* .

Vediamo che cosa succede alla molecola di ossigeno con questa trattazione.

Ogni ossigeno fornisce, contando anche i livelli 1s, 8 elettroni, per cui dovremo posizionare 16 elettroni. Con 14 elettroni arriviamo a riempire fino ai livelli π . I due elettroni restanti, dato che gli orbitali π^* sono degeneri, possono stare entrambi sullo stesso orbitale oppure stanno uno su un orbitale e uno sull'altro. Queste due situazioni sono a energie diverse, in quanto se possibile gli elettroni preferiscono stare con spin paralleli in orbitali diversi. Accoppiare lo spin di due elettroni significa sempre spendere energia, quindi quando stanno nello stesso orbitale siamo a energia maggiore. Pertanto la situazione a energia più bassa si ha quando gli elettroni hanno spin paralleli ma stanno in orbitali diversi. Inoltre la situazione a più alta energia non è lo stato fondamentale dell'ossigeno.

Ragioniamo ora in termini di molteplicità di spin, pari a $2S + 1$, dove S è lo spin totale (è un numero relativo agli atomi). Questi due stati vengono chiamati stato di **tripletto** e di **singuletto**, in quanto nel caso in cui gli elettroni stiano in orbitali diversi, entrambi avranno spin pari a $\frac{1}{2}$, per cui $2 \cdot (\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, mentre nel caso in cui essi siano costretti nello stesso orbitale avranno spin opposti, cioè uno spin $\frac{1}{2}$ e l'altro spin $-\frac{1}{2}$ e quindi si ha $2 \cdot (\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$.

σ^*_{2px}		
π^*_{2py} π^*_{2pz}		
π_{2py} π_{2pz}		
σ_{2px}		
σ^*_{2s}		
σ_{2s}		
σ^*_{1s}		
σ_{1s}		
Nome	singuletto	tripletto
Energia	+22.5 kcal/mol	0
Energia di legame	96 kcal/mol	118 kcal/mol
Lunghezza di legame	1.22 Å	1.21 Å
Costante di forza	10.7 mdine/Å	11.4 mdine/Å
Ordine di legame apparente	2	2
Proprietà magnetiche	non magnetico	magnetico

Se scegliamo lo stato di tripletto come zero di energia, per ottenere lo stato di singuletto dobbiamo spendere 22.5 kcal/mol, infatti è un sistema a più alta energia cioè è meno stabile, tant'è vero che l'energia di legame è minore, la lunghezza di legame è maggiore e, immaginando il legame chimico come una molla, possiamo definire una costante di forza, che risulta minore nel singuletto. L'ordine di legame invece non cambia, perché sia quando gli elettroni stanno sullo stesso orbitale che quando stanno su orbitali diversi si trovano comunque in orbitali di antilegame. In particolare per entrambi gli stati risulta un ordine di legame pari a 2, quindi rappresentiamo l' O_2 con un doppio legame.

Inoltre si ha che se gli elettroni sono appaiati (stato di singuletto) l'ossigeno sarà diamagnetico, se sono spaiati (stato di tripletto) il sistema sarà paramagnetico. Ciò è vero: l'ossigeno liquido viene trattenuto tra le espansioni di un magnete.

Graficamente, la disposizione degli elettroni negli orbitali (non considerando quelli a numero quantico inferiore) è la seguente:

	B_2	C_2	N_2		O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2p}	□	□	□		□	□	1↓
π^*_{2p}	□□	□□	□□		1↑ 1↓	1↓ 1↑	1↓ 1↓
σ_{2p}	□	□	1↓		1↓ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓
π_{2p}	1↑ 1↓	1↓ 1↓	1↓ 1↓		1↓	1↓	1↓
σ^*_{2s}	1↓	1↓	1↓		1↓	1↓	1↓
σ_{2s}	1↓	1↓	1↓		1↓	1↓	1↓
Ordine di legame	Uno	Due	Tre		Due	Uno	Zero
Energia di dissociazione di legame (kJ/mol)	290	620	945		498	155	
Distanza di legame (pm)	159	131	110		121	143	
Comportamento magnetico osservato	Para	Dia	Dia		Para	Dia	

I primi tre grafici sono uguali, cambia solo il riempimento degli elettroni, cambiano a partire dall' O_2 perché non c'è più l'anomalia.

- Il boro è al terzo gruppo, quindi trascurando gli orbitali 1s ha 3 elettroni di valenza, per un totale di 6 nel B_2 . Arriviamo a riempire parzialmente i π_{2p} , in cui gli elettroni si dispongono nei due diversi orbitali degeneri, con spin parallelo. Ci aspettiamo allora paramagnetismo per questo sistema, cosa che effettivamente è vera. L'ordine di legame è 1, quindi la scriviamo con un legame semplice;
- Il carbonio avrà un elettrone in più rispetto al boro, quindi C_2 avrà un totale di 8 elettroni. Ne segue che stavolta riempiremo totalmente i π_{2p} . Ci aspettiamo che tale molecola sia diamagnetica, e nei fatti lo è. L'ordine di legame è $\frac{(6-2)}{2} = 2$, quindi va scritta con un doppio legame;
- L'azoto avrà ordine di legame 3, quindi ha un triplo legame. Inoltre siccome riempiamo totalmente fino al σ_{2p} ci aspettiamo che sia diamagnetica, cosa che nei fatti è vera;
- Passando dall'azoto all'ossigeno aggiungiamo ancora un elettrone, quindi in totale avremo 12 elettroni e riusciamo a riempire parzialmente fino ai livelli π^* . In particolare nella tabella è raffigurata la configurazione che fornisce paramagnetismo all'ossigeno. L'ordine di legame è 2;
- Nel fluoro, aggiungendo altri 2 elettroni completiamo il riempimento degli orbitali π^*_{2p} di antilegame, per cui stiamo indebolendo il legame, tant'è che l'ordine di

legame diventa $\frac{(8-6)}{2} = 1$ e nei fatti l'energia di dissociazione diminuisce e la distanza di legame aumenta. Inoltre il fluoro è diamagnetico;

- Il neon appartiene all'ottavo gruppo, pertanto in totale avremo 16 elettroni (non contando gli $1s$), per cui riempiremo anche il livello σ_{2p}^* . Avendo riempito tutti i livelli, la molecola Ne_2 , analogamente a He_2 , non può esistere.

Dalla tabella notiamo che ad ordine di legame maggiore corrisponde una maggiore energia per rompere il legame e una minore distanza di legame.

Consideriamo la molecola C_2 : se è vero che il contributo al legame chimico da parte dell'orbitale σ_{2s} viene annullato dal σ_{2s}^* perché totalmente pieni, è anche vero che i due legami di tale molecola sono dovuti agli orbitali π_{2p} , entrambi appunto di tipo π . È quindi da sfatare la credenza che quando c'è un solo legame esso sia di tipo σ e quando ce ne sono due il secondo sia di tipo π . Può essere così, ma non necessariamente. La molecola C_2 è un caso evidente in cui, essendo nullo il contributo al legame chimico dato dagli orbitali σ_{2s} , entrambi i legami sono dovuti a due diversi orbitali molecolari π di legame.

Anche nella molecola N_2 il contributo degli orbitali σ_{2s} al legame chimico è nullo, ma in questo caso troveremo un legame σ e due π nell'ordine di legame 3.

Recap: come mai dall'azoto in poi cambia la sequenza energetica?

La distanza energetica tra i livelli $2s$ e $2p$ in boro, carbonio e azoto è di appena 100 kcal/mol, mentre in ossigeno e fluoro è già di 300 kcal/mol. Nei primi tre quindi tali livelli sono energeticamente vicini, mentre negli altri due sono distanti. Laddove sono distanti non succede nulla, non si ha interazione; laddove invece i $2s$ sono vicini ai $2p$ succede qualcosa di diverso: finora abbiamo visto interazioni selettive ($1s$ con $1s$, $2s$ con $2s$, $2p_x$ con $2p_x$, $2p_y$ con $2p_y$, $2p_z$ con $2p_z$), ma nell'istante in cui ci siano orbitali atomici che hanno la stessa simmetria pur essendo diversi, si potrà avere interazione anche tra essi, ossia non necessariamente il $2s$ deve interagire col $2s$, può interagire anche con un $2p$, purché quest'ultimo sia orientato lungo l'asse di legame. Quindi sono possibili interazioni più complesse. Nel caso specifico, nei primi tre atomi si ha una ulteriore interazione tra l'orbitale σ_{2s} e il σ_{2p} , e questa ulteriore interazione fa sì che il σ_{2p} salga in energia fino ad andare sopra i π , mentre il σ_{2s} scende in energia.

Si tratta quindi di una interazione addizionale che fa sì che i grafici siano diversi per B_2 , C_2 e N_2 , dove l'orbitale σ_{2p} è più alto di quelli π , mentre per gli altri elementi è più basso, cioè il σ_{2p} può salire o restare dov'è in funzione del fatto che i livelli σ siano, rispettivamente, vicini o lontani.

Nota: quando si parla di reazioni si ragiona sempre in termini di ultimo orbitale occupato (che è quello con gli elettroni meno legati) e primo livello vuoto, tant'è che alcuni testi adoperano le sigle HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) per l'orbitale più alto occupato e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) per l'orbitale più basso (in energia) non occupato. Se ad esempio ragionassimo sull' N_2 l'homo sarà il σ_{2p} e i lumo saranno i π_{2p}^* ; per il C_2 gli homo sono π_{2p} e il σ_{2p} è il lumo, quindi la loro etichetta dipende dal riempimento. Essi sono i primi livelli ad essere coinvolti nelle reazioni chimiche perché nel momento in cui durante questa si rompono i legami, i primi legami a rompersi saranno quelli i cui elettroni sono più prossimi allo zero in energia, cioè i più alti ovvero gli HOMO; nel momento in cui c'è necessità di spostare elettroni in un

orbitale vuoto, il primo da prendere in considerazione sarà il primo non occupato, cioè il LUMO.

Vediamo altri esempi:

	C_2	N_2^+	N_2	N_2^-		O_2^+	O_2	O_2^-
σ^*	□	□	□	□	σ^*	□	□	□
π^*	□□	□□	□□	1□	π^*	1□	11	111
σ	□	1	11	11	π	111	111	111
π	1111	1111	1111	1111	σ	11	11	11
Ordine di legame	2	2.5	3	2.5		2.5	2	1.5
Energia di legame (kcal/mol)	144	201	225	-		149	118	-
Lunghezza di legame (\AA)	1.24	1.12	1.10	-		1.12	1.21	1.28
Costante di forza (mdine/ \AA)	9.3	19.5	22.4	13.2		16.6	11.4	5.60

- Nel C_2 abbiamo 4 elettroni di legame, quindi l'O.L. è 2;
- Nel passaggio da C_2 a N_2 l'azoto ha un elettrone in più del carbonio, per cui avremo due elettroni in più. Vediamo una situazione intermedia: iniziamo l' N_2 , generando lo ione N_2^+ , che differisce da C_2 per un solo elettrone. In questo caso abbiamo 5 elettroni di legame, quindi l'O.L. è 2.5;
- Nell' N_2 abbiamo 6 elettroni di legame che danno O.L. 3;
- Anche tra N_2 e O_2 la differenza è di 2 elettroni. Possiamo allora avere due situazioni intermedie: nella prima togliamo un elettrone ad O_2 , che diventa ione O_2^+ , nella seconda cediamo un elettrone a N_2 che diventa ione N_2^- . In entrambi i casi abbiamo 6 elettroni di legame e uno di antilegame, per cui l'O.L. è 2.5;
- Nell' O_2 abbiamo 6 elettroni di legame e due di antilegame, quindi l'O.L. sarà 2;
- Possiamo poi cedere un elettrone a O_2 , ottenendo lo ione O_2^- . In esso abbiamo 6 elettroni di legame e 3 di antilegame, quindi l'O.L. sarà 1.5.

In tutte queste molecole al diminuire dell'O.L. diminuiscono l'energia di legame e la costante di forza, mentre aumenta la distanza di legame.

Tutti i dati sono in accordo con le previsioni del modello che stiamo utilizzando. Infatti, tramite la teoria degli orbitali molecolari siamo in grado di ottenere dei dati che non sono soluzioni esatte di una equazione che non sappiamo risolvere, ma che sono

soluzioni estremamente vicine a quelle che ci aspetteremmo qualora fossimo in grado di ottenerle da un punto di vista teorico con metodi di calcolo estremamente accurati, cioè le approssimazioni raggiunte oggi sono prossime a delle soluzioni non esatte ma quantomeno precise dei modelli quanto-meccanici di calcolo.

3.6.7 Molecole eteronucleari

Finora abbiamo fatto interagire selettivamente orbitali dello stesso tipo. Abbiamo fatto ciò perché avevamo atomi identici e quindi ogni livello ne aveva un altro accanto alla stessa energia.

Supponiamo di avere due atomi molto diversi. Vale ancora questo discorso, cioè l' $1s_A$ interagirà con l' $1s_B$ e così via?

Entriamo quindi nel merito delle quattro regole necessarie per costruire gli orbitali molecolari anche per sistemi per i quali le posizioni energetiche degli orbitali atomici dello stesso tipo sono molto diverse. È il caso tipico di molecole ottenute da atomi con elettronegatività parecchio diversa.

ES.1 HF

Consideriamo la molecola dell'acido fluoridrico, che abbiamo etichettato come covalente polare. Cosa succederà? L'unico orbitale occupato nello stato fondamentale dell'idrogeno, ossia l' $1s$, interagirà con l' $1s$ del fluoro?

Servono delle regole che ci saranno da guida per costruire diagrammi di orbitali molecolari:

1. Gli orbitali atomici interagiranno in fase e fuori fase e genereranno orbitali molecolari;
2. Il numero di orbitali molecolari ottenuti sarà sempre uguale al numero di orbitali atomici interagenti;
3. L'orbitale molecolare si estenderà sull'intera molecola. Ne segue che il legame localizzato perde significato: l'elettrone sarà localizzato sull'intera molecola;
4. Gli orbitali che interagiranno saranno quelli che hanno la stessa simmetria rispetto all'asse internucleare ma anche energia confrontabile: se hanno la stessa simmetria ma stanno ad energie lontane non si avrà interazione.



Consideriamo le energie dei livelli atomici. Si nota che l'1s del fluoro non è nemmeno riportato, perché è molto interno in energia (e non è nemmeno di valenza), mentre l'1s dell'idrogeno si.

Anche l'orbitale 2s del fluoro è molto distante, quindi pur avendo la stessa simmetria (sono entrambi orbitali di tipo s) non ci sarà interazione con l'1s dell'idrogeno perché molto distanti in energia.

Gli orbitali del fluoro più vicini in energia all'1s dell'idrogeno sono orbitali di tipo p, quindi l'interazione si avrà tra l'orbitale 1s dell'idrogeno e quell'orbitale p del fluoro che giace lungo l'asse di legame H-F. Se allora sceglieremo l'asse x come asse di legame, l'orbitale $2p_x$ sarà quello i cui lobi puntano lungo l'asse di legame e sarà quest'orbitale a interagire con l'1s dell'idrogeno. Gli altri due orbitali $2p_y$ e $2p_z$ sono perpendicolari a quest'asse, e siccome non hanno partners in simmetria (sull'idrogeno non abbiamo orbitali perpendicolari all'asse di legame) non verranno coinvolti nel legame chimico, pertanto li troveremo alla stessa energia, solo che adesso saranno orbitali π nonostante le funzioni d'onda non si siano mescolate, infatti è improprio parlare di livelli π perché non sono funzioni d'onda molecolari, bensì atomiche perché non si sono mescolate con alcun orbitale dell'atomo di idrogeno, in quanto non ce ne sono di adatti.

Quindi avremo interazione solo tra il livello $2p_x$ del fluoro e l'1s dell'idrogeno, i quali daranno luogo alla combinazione in fase e quella fuori fase, che sono orbitali di tipo σ e σ^* perché ottenuti da un orbitale s e uno p che giace sull'asse di legame.

Queste considerazioni sono state fatte a priori del riempimento.

Supponiamo ora che sull'orbitale $2p_x$ ci sia un elettrone. Esso, insieme a quello che sta sull'1s, andrà a occupare l'orbitale più basso in energia che è il σ . C'è quindi un guadagno a formare questa molecola perché i due elettroni si stabilizzano in energia. Resta invece vuoto il σ^* .

Le due coppie di elettroni a più alta energia negli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ non sono in orbitali molecolari, sono in orbitali atomici che non hanno interagito con alcun orbitale dell'atomo di idrogeno. Anche il 2s del fluoro è alla stessa energia di partenza perché, pur essendo adatto vista la sua simmetria ad interagire con un altro orbitale s, è ad energia estremamente più bassa, quindi non c'è possibilità che interagiscano perché molto lontani in energia.

Questo era un primo esempio di interazione tra orbitali di atomi diversi a energia diversa. Inoltre come si evince dal diagramma questa interazione non è molto grande: rispetto all'energia dei livelli 2p, il livello σ si stabilizza (cioè scende in energia) di poco e rispetto all'1s il σ^* si destabilizza (cioè sale in energia) di poco ma in egual quantità, così da mantenere il baricentro in energia. Ciò avviene perché le energie in gioco sono molto diverse. Se le energie degli orbitali interagenti fossero più vicine ci sarebbe più interazione, e i livelli σ e σ^* si stabilizzerebbero e destabilizzerebbero di più. In questo caso quindi l'interazione è contenuta, per cui nel riempire possiamo dire che gli elettroni 2s del fluoro resteranno tali, cioè non si mescolano, e analogamente per i livelli $2p_y$ e $2p_z$. L'unico mescolamento si ha tra i livelli $2p_x$ e 1s, che danno luogo ai livelli σ e σ^* . Va però da aggiungere che il livello σ di legame ricorderà molto nel suo carattere l'orbitale di partenza. Ciò significa che se l'orbitale molecolare è vicino al p_x del fluoro, quando contiene 2 elettroni (quindi anche quello che prima era dell'idrogeno) implicitamente diciamo che l'elettrone dell'idrogeno non viene trasferito, ma certamente spostato sul fluoro. Quindi mentre prima questo concetto veniva fuori dall'elettronegatività, ora

viene fuori dalla teoria degli orbitali molecolari, cioè: avevamo due elettroni (trascurati quelli che non prendono parte alle interazioni del legame chimico), uno sull'idrogeno e uno sul fluoro, ora sono entrambi su un orbitale che però energeticamente è vicino a quello di partenza del fluoro, mentre il livello vicino al livello di partenza dell'idrogeno si è svuotato. Quindi la composizione dell'autovettore del livello σ ha all'80-90% il carattere del $2p_x$ del fluoro e solo per il 10% quello dell'1s dell'idrogeno. Al contrario per il σ^* : avrà l'80-90% del carattere dell'1s dell'idrogeno e solo il 10% del $2p_x$ del fluoro. Ciò significa che il mescolamento è stato scarso, ma un elettrone alla fine è stato quasi spostato dall'idrogeno al fluoro. Non diciamo trasferito per il fatto che, anche se in minima parte, persiste il carattere dell'1s, quindi l'elettrone non è ceduto ma spostato in larga misura su livelli basati sul fluoro (questa cosa veniva rappresentata con una nuvoletta più densa sul fluoro e meno densa sull'idrogeno).

Vediamo infine un recap su quali siano i casi in cui si formano i legami:

- Due orbitali s, centrosimmetrici e sferici, interagiranno dando sempre luogo a orbitali σ ;
- Due orbitali p che puntano l'uno sull'altro danno luogo a orbitali σ ;
- Anche un orbitale s e uno p possono dare luogo ad una interazione σ ;
- Anche gli orbitali d, purché abbiano lobi che puntano l'uno sull'altro e dello stesso segno, danno luogo a orbitali σ di legame;
- Due orbitali p che hanno un nodo lungo l'asse di legame danno luogo ad un legame π ;
- Due orbitali d che hanno stesso segno ma un nodo lungo l'asse di legame danno luogo ad un legame π .

Abbiamo visto che il diagramma qualitativo ottenuto per alcune molecole biatomiche omonucleari, distinguendole tra B_2 , C_2 , N_2 e O_2 , F_2 , Ne_2 , in funzione del livello di energia dell'orbitale σ proveniente dalla combinazione lineare degli orbitali p, ci dava delle previsioni che concordano coi valori sperimentali di energia di legame, lunghezza di legame e costante di forza del legame. Usando poi il concetto di ordine di legame vedevamo che nelle molecole B_2 , C_2 , N_2 l'O.L. cresce di una unità alla volta. Inoltre in esse aumentano energia e costante di forza, mentre diminuisce la lunghezza di legame. Dopodiché per O_2 , F_2 e Ne_2 avviene il contrario: O.L., energia e costante di forza diminuiscono, mentre la distanza di legame cresce.

Le osservazioni fatte si ripetono scendendo lungo i gruppi a cui appartengono le varie molecole, cioè hanno validità generale, in quanto si tratta di razionalizzazioni di esiti di calcoli quanto-meccanici abbastanza accurati.

Fin qui le molecole studiate sono omonucleari, cioè fatte da atomi identici, cosa che comporta l'avere gli stessi livelli energetici interagenti, cioè i vari livelli 1s, 2s, 2p ecc. sono alla stessa energia. Se invece consideriamo sistemi ancora biatomici ma eteronucleari, cambierà la posizione relativa dei livelli energetici degli atomi, il che significa che all'aumentare del numero atomico si abbassa l'energia dei livelli elettronici (infatti nel caso dell'HF il livello 1s dell'idrogeno è paragonabile in energia ai livelli 2p del fluoro).

Un caso limite in cui il legame è covalente ma fortemente polare (cioè in cui c'è una grande differenza di elettronegatività) è la molecola HF. Con l'approccio quanto-meccanico abbiamo visto che l'orbitale 1s del fluoro, che non è di valenza, è ad energia estremamente più bassa rispetto a quella dell'orbitale 1s dell'idrogeno. Siccome ai fini del legame chimico dobbiamo considerare principalmente gli orbitali di valenza dei vari atomi, per quanto attiene al fluoro considereremo l'orbitale 2s e i tre 2p, trascurando l'1s.

Visto che il numero atomico del fluoro è maggiore di quello dell'idrogeno, tutti gli orbitali di valenza del fluoro saranno ad energia più bassa dell'orbitale di valenza dell'idrogeno. Se non conoscessimo la posizione energetica di questi livelli, inizialmente potremmo pensare che l'interazione principale avvenga tra il livello 1s dell'idrogeno e il 2s del fluoro dato che hanno la stessa simmetria. Nei fatti questa interazione c'è, ma è scarsa e quindi non viene riportata. È scarsa a causa della elevata differenza di energia tra questi livelli, ossia l'orbitale 2s del fluoro è molto interno in energia, quindi ad energia parecchio negativa. Risultano invece essere più vicini all'energia del livello 1s dell'idrogeno gli orbitali 2p del fluoro. Quindi le interazioni di legame, se possibili, avverranno tra i 2p del fluoro e l'1s dell'idrogeno. Inoltre dei tre livelli p solo uno punta lungo l'asse di legame, gli altri due sono perpendicolari all'asse. Non essendoci orbitali perpendicolari all'asse sull'atomo di idrogeno, gli orbitali 2p rimarranno non coinvolti nel legame chimico, restano orbitali atomici. L'orbitale diretto lungo l'asse di legame invece darà luogo alle combinazioni in fase e fuori fase di orbitali molecolari. Dunque i tre orbitali p del fluoro nei fatti si separano in un set dovuto all'orbitale parallelo all'asse, l'altro dovuto agli orbitali perpendicolari all'asse, i quali resteranno atomici (e alla stessa energia). Pertanto l'unica interazione realmente presente in questo sistema è quella tra l'orbitale 2p del fluoro parallelo all'asse e l'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno, che è di tipo σ . Inoltre a causa della significativa differenza di energia tra questi due livelli, l'interazione pur se possibile non è forte, per cui le combinazioni in fase e fuori fase daranno luogo ad orbitali molecolari che fortemente ricordano per energia e per carattere gli orbitali atomici di partenza. Nel caso particolare dell'HF l'orbitale molecolare σ avrà un forte carattere del fluoro, cioè la composizione dell'autovettore è fortemente localizzata sul fluoro pur avendo una certa percentuale di carattere dell'1s dell'idrogeno, cioè il mescolamento c'è stato ma scarso. Analogamente, il σ^* avrà un forte carattere dell'orbitale 1s dell'idrogeno.

Da questa descrizione viene fuori che, avendo i due orbitali interagenti un elettrone ciascuno ed andando entrambi gli elettroni ad occupare il livello più basso in energia ossia l'orbitale σ di legame, nei fatti ciò comporta un forte trasferimento di quest'elettrone dapprima appartenente solo all'atomo di idrogeno, su un orbitale fortemente localizzato sul fluoro. Pertanto ciò che chiamavamo "spostamento di carica di legame dovuto all'elettronegatività" adesso risulta essere un trasferimento dovuto al fatto che entrambi gli elettroni appartenenti a questo orbitale sono fortemente localizzati sul fluoro, cioè l'autovettore della funzione σ ricorda molto il 2p del fluoro. In questo modo vediamo che c'è un forte trasferimento dell'elettrone dell'idrogeno ad un orbitale fortemente localizzato sul fluoro.

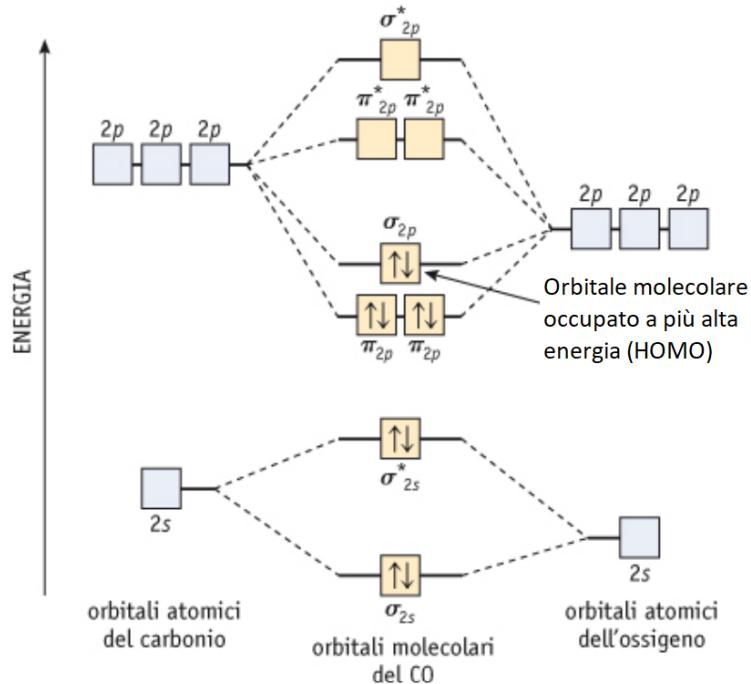
Quindi tutte le volte che avremo a che fare con molecole eteronucleari dovremo ricordare che non c'è più esatta condivisione degli elettroni di legame, la quale non si basa più sul concetto di elettronegatività ma su evidenze quanto-meccaniche.

Consideriamo adesso varie molecole eteronucleari:

	C ₂	CN	N ₂	CO	NO	O ₂
σ^*	□	□	□	□	□	□
π^*	□□	□□	□□	□□	1 □	1 1
σ	□	1	11	11		
π	11 11	11 11	11 11	11 11	11 11	11 11
Ordine di legame	2	2.5	3	3	2.5	2
Energia di legame (kcal/mol)	144	188	225	256	151	118
Lunghezza di legame (Å)	1.24	1.18	1.10	1.13	1.15	1.21
Costante di forza (mdyne/Å)	9.3	15.8	22.4	18.6	15.5	11.4

Concentriamoci sul monossido di carbonio:

ES.2: CO



A sinistra abbiamo gli orbitali del carbonio, a destra quelli dell'ossigeno. I livelli 1s non vengono rappresentati perché non di valenza.

Questo grafico qualitativo dell'energia ci mostra che il livello 2s dell'ossigeno è più basso rispetto al 2s del carbonio. Altrettanto vale per le energie dei livelli 2p, cioè l'energia del 2p dell'ossigeno è più bassa rispetto a quella del 2p del carbonio. Questo perché

l'ossigeno ha un numero atomico maggiore, e avendo un nucleo con più protoni gli elettroni degli stessi livelli risultano più attratti, più legati e quindi più vicini al nucleo, pertanto ad energia più bassa.

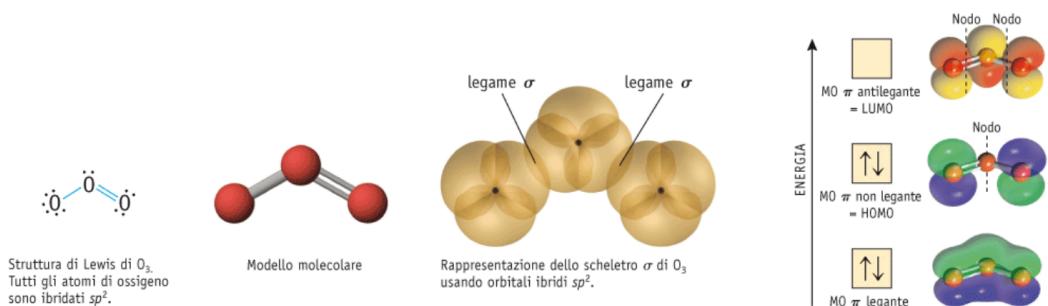
Nel diagramma di energia avremo il livello σ_{2p} più alto in energia dei livelli π_{2p} , perché la molecola considerata ha un atomo di carbonio, nel quale vi è una differenza di energia piccola tra i livelli 2s e 2p (circa 100 kcal/mol).

Abbiamo 4 elettroni di valenza sul carbonio e 6 sull'ossigeno, per un totale di 10 elettroni. Dunque riempiremo tutti i livelli completamente fino al σ_{2p} . Gli elettroni di legame sono 8, quelli di antilegame sono 2, per cui l'O.L. è 3, come quello della molecola N₂. Infatti si dice che CO e N₂ sono molecole isoelettroniche.

Se guardiamo la sequenza, anche per le molecole eteronucleari all'aumentare dell'O.L. corrisponde un aumento dell'energia di legame e della costante di forza, mentre la lunghezza di legame diminuisce.

Consideriamo ora una molecola con 3 atomi, l'ozono O₃.

ES.3: O₃



L'ossigeno è al sesto gruppo, per cui ha 6 elettroni di valenza e dunque in totale avremo 18 elettroni.

Il formalismo di Lewis ci diceva di mettere un atomo al centro, due ai lati ed iniziare a legarli. In questo modo consumavamo 4 elettroni e ne restavano 14. A questo punto davamo 6 elettroni all'atomo sinistro, 6 a quello destro e 2 a quello centrale. Poiché quest'ultimo in questo modo non raggiungeva l'ottetto, prendevamo un doppietto qualunque di uno dei due atomi periferici e lo trasformavamo in doppio legame, così che anche l'atomo centrale raggiungesse l'ottetto.

Ragioniamo in termini di orbitali molecolari.

Tre punti individuano un piano, pertanto O₃ è una molecola planare. Se immaginiamo che gli orbitali 2s e 2p dell'ossigeno siano ibridizzati, dato che la molecola è planare l'ibridizzazione è di tipo sp². Ciò significa che un orbitale s e due dei tre orbitali p di ogni atomo si mescolano per dar luogo a tre orbitali ibridi per ciascun atomo:



4 orbitali di questi tre atomi formano i due legami σ , gli altri orbitali invece conterranno le coppie solitarie. Con questo sistema allochiamo 14 elettroni, ne restano 4. La teoria dell'ibridizzazione dice che, se un atomo mescola il suo orbitale 2s con due dei suoi orbitali p per ottenere ibridi sp^2 , il terzo orbitale resterà non ibridizzato, quindi atomico, ma perpendicolare alla molecola, per cui ogni atomo di ossigeno avrà ancora un orbitale p perpendicolare al piano della molecola, dunque avremo 3 orbitali in cui sistemare i 4 elettroni.

Quando il numero di orbitali che interagiscono tra di loro è dispari, si ottiene la combinazione in fase e quella fuori fase, mentre un orbitale non partecipa. Esso prende il nome di **non legante**. Essi si ottengono dai 3 orbitali perpendicolari al piano, per cui daranno luogo ad orbitali molecolari π (interagiscono sopra e sotto il piano molecolare). In definitiva quindi avremo un orbitale π di legame, uno π di non legame e uno π di antilegame dovuti agli orbitali p non coinvolti nella ibridizzazione sp^2 .

Dei 4 elettroni rimanenti, 2 vanno a occupare l'orbitale di legame, quindi si formerà un secondo legame (a carattere π) localizzato arbitrariamente. Infatti dicevamo che questo secondo legame si ripartisce su tutta la molecola e l'O.L. era pari a 1.5 per entrambi i legami, anziché 1 per un legame e 2 per l'altro, fatto in accordo coi dati sperimentali in quanto si osservano gli stessi valori in entrambi i legami. Quindi anche con gli orbitali molecolari otteniamo gli stessi risultati che si trovavano con l'approccio di Lewis.

Inoltre, avendo un doppietto sull'atomo centrale non possiamo aspettarci una molecola lineare (altrimenti sarebbe stato un sistema tipo CO_2). Infatti la coppia solitaria respinge le coppie legate, per cui la molecola O_3 non può essere lineare: deve essere piegata ed avrà O.L. pari a 1.5 perché questi elettroni di non legame non contribuiscono al legame, né a favore, né a sfavore, perciò non si contano.

Se andiamo a vedere le forme degli orbitali, nella combinazione in fase i lobi degli orbitali p perpendicolari al piano della molecola, centrati su ciascuno degli atomi dell'ossigeno, hanno lo stesso segno sia sopra che sotto (ad es. tutti positivi sopra e tutti negativi sotto); nella combinazione fuori fase invece i lobi hanno segni opposti alternati; infine nella combinazione di non legame uno dei tre orbitali non partecipa e gli altri due hanno lobi di segno opposto.

ES.4 Benzene C_6H_6

Il benzene è usato nelle benzine per il suo elevato potere antidetonante in sostituzione al piombo tetraetile. Fa parte dei composti aromatici, i quali sono così detti perché hanno caratteristiche e un particolare assetto di elettroni che seguono le seguenti regole:

- la sua struttura è ciclica, cioè chiusa in sé stessa;
- Tutti gli atomi del ciclo sono ibridizzati sp^2 , per cui la struttura sarà planare con gli orbitali p non ibridizzati ortogonali al piano della molecola;
- Il numero di elettroni negli orbitali p deve essere pari a $4n+2$ con $n \in \mathbb{N}$ (regola di Huckel)

Per via del fatto che è una molecola planare con formula C_6H_6 , spesso il benzene viene descritto come un esagono all'interno del quale ci saranno tre doppi legami. Ogni vertice dell'esagono sta ad indicare una coppia C-H, o meglio il carbonio occupa il vertice e ad ogni carbonio è legato anche un atomo di idrogeno.

Essendo planare, il carbonio avrà ibridizzazione sp^2 , cioè l'orbitale s e due orbitali p (quelli che individuano il piano su cui giace la molecola) si mescolano per dar luogo a tre orbitali ibridi. In totale dunque avremo 18 orbitali ibridi. Ogni atomo di carbonio userà un orbitale ibrido per legare un idrogeno e due orbitali ibridi per legare gli atomi di carbonio ad esso adiacenti. In questo modo ogni atomo di carbonio usa tutti e tre gli orbitali sp^2 , che formano lo scheletro σ .

In questo modo si ottengono 6 legami C-C e 6 legami C-H. Resta su ogni atomo di carbonio un orbitale p non ibridizzato perpendicolare al piano individuato dai sei atomi, cioè al piano molecolare, su cui è presente un elettrone, perché a seguito dello stato di promozione del carbonio i suoi 4 elettroni esterni si disporranno uno su ogni orbitale: uno sul 2s e uno su ciascuno dei tre 2p, quindi ce ne sarà uno anche sull'orbitale non ibridizzato. Pertanto avremo sei orbitali non ibridizzati di tipo p perpendicolari al piano molecolare, i quali daranno luogo a sei orbitali molecolari: tre combinazioni saranno di legame, tre di antilegame. Tutti e sei però avranno carattere π perché, essendo perpendicolari al piano, l'interazione avviene sopra e sotto questo, mentre su di esso conterranno nodi.

Consideriamo il diagramma in energia:



Come riferimento, cioè come zero in energia, si prende l'energia degli orbitali atomici non ancora interagenti.

Avremo le combinazioni in fase ad energia più bassa e quelle fuori fase ad energia più alta. Abbiamo però solo 6 elettroni da sistemare, per cui riempiamo soltanto 3 orbitali leganti di cui uno è a energia più bassa e gli altri due a energia un po' più alta.

Quindi questi 6 orbitali p perpendicolari al piano molecolare danno luogo a 6 orbitali molecolari π fra i quali solo i 3 di legame sono riempiti. Pertanto oltre allo scheletro σ che ci dà i legame semplici C-C e C-H abbiamo altri tre legami da sistemare all'interno dell'esagono, i quali costituiranno gli orbitali π .

Spesso si rappresentano questi legami alternando legami singoli e legami doppi, cioè vengono disposti in modo alternato all'interno dell'esagono. La scelta su quali legami siano singoli e quali doppi è arbitraria, per cui spesso la molecola viene rappresentata con un anello all'interno per dire che gli orbitali molecolari si estendono sull'intera

molecola, la quale gode dunque di tre parziali doppi legami, cioè non abbiamo legami doppi e legami semplici: ogni legame avrà ordine 1.5. Questo è ciò che sperimentalmente si osserva, cioè tutti i legami sono identici.

Nella combinazione in fase abbiamo una funzione d'onda Ψ che è combinazione di ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 , ϕ_5 e ϕ_6 tutte con lo stesso segno. Abbiamo poi delle combinazioni che coinvolgono due orbitali π che hanno la stessa energia (sono degeneri), due combinazioni di antilegame degeneri e una ulteriore di antilegame.

Quindi il benzene, così come prevedeva il formalismo di Lewis, ha tre doppi legami che si ripartiscono su tutti e sei i legami, ossia abbiamo un sistema in cui l'O.L. è 1.5.

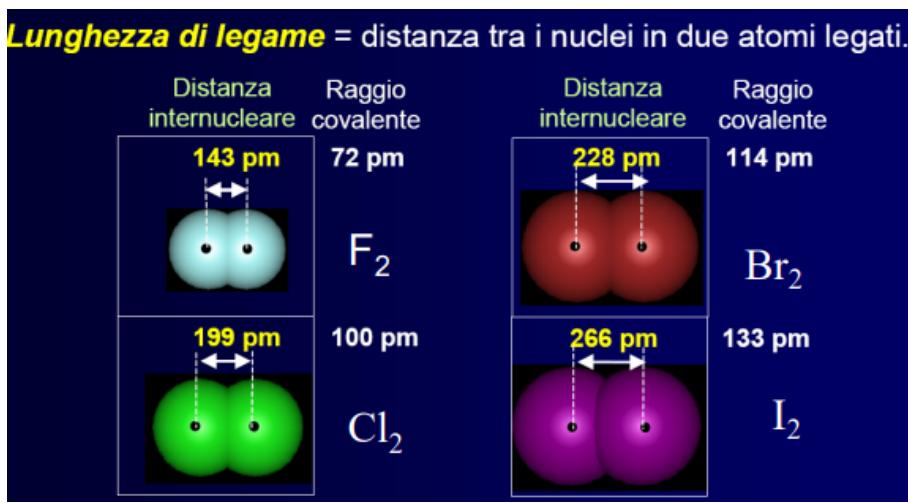
3.6.8 Energie di legame

I valori di energie di legame che troviamo sono valori sperimentali, cioè questa energia è misurata.

L'energia di legame è l'energia necessaria per spezzare quel legame in modo tale da avere una scissione omolitica, cioè non si ottengono cariche (se abbiamo una molecola AB, dobbiamo rompere il legame in modo da ottenere A + B, non A⁺ + B⁻).

Si lavora in condizioni opportune in modo tale che il valore ottenuto sia un ΔH , quindi a pressione costante. Per rompere un legame dobbiamo sempre spendere energia, ciò significa che quando si forma un legame ci sarà una emissione di energia, ossia la formazione di un legame è un processo *esotermico*, cioè il calore viene ceduto all'esterno, ma per convenzione il calore ceduto all'esterno è negativo. Se invece rompiamo il legame il sistema assorbe energia, si dice cioè che è un processo *endotermico* e pertanto per convenzione questo calore sarà positivo.

Consideriamo le molecole biatomiche degli alogeni: F₂, Br₂, Cl₂ e I₂:



Tra le varie molecole cambia la dimensione dell'atomo. Infatti man mano che scendiamo lungo un gruppo si salta di un'unità di numero quantico principale, per cui aumentano dimensioni e lunghezza di legame.

Nel caso delle molecole biatomiche omonucleari si assume che quando si forma il legame chimico i due atomi vadano ad essere in contatto tra loro, per cui dividendo la distanza di legame in due si assegna un raggio (detto atomico o covalente) all'elemento considerato.

Legame	Ordine di Legame	Lunghezza media di Legame (pm)	Energia media di legame (kj/mol)
C–O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C–C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N–N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945

Per le molecole eteronucleari invece la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'O.L.: i nuclei sono spinti più vicino dall'attrazione conseguente all'aumento del numero delle coppie elettroniche. Al contrario, l'energia di legame aumenta con l'O.L.. In generale, più un legame è corto più è forte.

3.6.9 Proprietà fisiche dei composti covalenti

Arrivati a questo punto siamo in grado di descrivere, sulla base della struttura elettronica, le proprietà dei sistemi.

Parliamo dei legami covalenti e dei solidi covalenti in generale.

I legami covalenti sono molto forti, cioè hanno energie molto consistenti. Quindi forti forze di legame covalente tengono assieme gli atomi in una molecola. Tuttavia, contrariamente ai sistemi ionici, le forze intermolecolari (che è ciò che tiene insieme in un solido le molecole all'interno delle quali vi è un legame covalente) sono deboli. Questo significa che, essendo le forze intermolecolari facili da battere, un composto covalente tipicamente fonde e va in ebollizione facilmente, ossia le loro temperature di fusione ed ebollizione non sono alte come lo erano quelle dei solidi ionici. Ne è un esempio il pentano C_5H_{12} . Esso è un liquido spesso usato come solvente, il quale bolle sopra i 4° C perché per far bollire questo sistema dobbiamo rompere le interazioni intermolecolari, le quali però sono deboli e quindi facili da rompere.

Ci sono però delle eccezioni, come ad esempio il diamante. Esso è formato da carbonio con coordinazione tetraedrica. È simile alla grafite, solo che nel diamante si ha ibridizzazione sp^3 , nella grafite sp^2 , per cui il carbonio grafitico è a strati. Ciò però da un punto di vista termodinamico conferisce maggiore stabilità rispetto al diamante, tant'è che i diamanti nel tempo si trasformano in grafite.

Nel diamante troviamo un reticolo, simile a quello dei solidi ionici, costituito da tetraedri incastonati tra loro. Ciò porta il diamante ad avere il punto di fusione a 3550° C.

Un altro esempio è il quarzo, che è la forma cristallina del SiO_2 di cui è fatto il vetro, il quale però non è cristallino ma amorfo. La differenza tra vetro e quarzo sta nel fatto che il quarzo ha un reticolo, il vetro no.

Il quarzo ha un punto di ebollizione di 1550° C.

Quindi esistono degli esempi di reticolii covalenti, in cui torniamo al concetto di energia del reticolo, ma nella maggioranza dei casi il reticolo non è presente nei solidi covalenti.



Quando si parla di reticolni si parla di posizioni ben precise che si ripetono per traslazione lungo le tre dimensioni. Inoltre tutte le volte che incontriamo un valore di qualche caratteristica, esso è un valore medio, in quanto le molecole vibrano attorno alla distanza di equilibrio. Se poi cresce il numero di atomi, le vibrazioni possono essere simmetriche o asimmetriche e ci possono anche essere deformazioni dell'angolo dette bending. Ciò vale per molecole lineari, per quelle non lineari si hanno altri movimenti ancora. Quindi ragioniamo sempre su configurazioni di equilibrio ben precise, cioè quelle che hanno la minima energia.

Capitolo 4

Elementi di termodinamica

4.1 Stato gassoso

4.1.1 Gas ideali

Un gas ideale è costituito da particelle puntiformi, che non abbiano un proprio volume, e contenute in un recipiente in cui è praticato il vuoto in modo da avere solo poche particelle del gas e dove abbiamo dei misuratori di temperatura e pressione.

Definiamo un gas "ideale" quando esso si trova a bassa pressione, quindi rarefatto e ad alta temperatura.

In queste condizioni è ragionevole assumere che non esistano interazioni fra le varie particelle, per cui esse si muovono in modo del tutto casuale. Qualora dovessero esserci urti, si assume che essi siano perfettamente elastici.

Un gas occupa l'intero volume che trova a sua disposizione ed esercita una pressione dovuta agli urti delle particelle del gas sulle superfici interne del recipiente che lo contiene.

Le proprietà di un gas sono determinate dalla sua pressione a la sua temperatura.

La pressione, cioè la forza esercitata sulle pareti, ha come unità di misura l'*atmosfera (atm)*. Inoltre $1\ atm = 760\ mmHg = 1\ Torr$. Nel S.I. l'unità di misura è il *Pascal (Pa)*, per cui

$$\begin{aligned} P &= N/m^2 = [(kg \cdot m)/s^2]/m^2 = (kg \cdot m)/(s^2 \cdot m^2) \\ &\implies P = kg/(s^2 \cdot m) \end{aligned}$$

Spesso nelle bombole l'unità di misura è il *bar*. 1 bar equivale a $10^5\ Pa$.

La temperatura si misura in gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$) o in gradi Kelvin (K). Per passare da Celsius a Kelvin aggiungiamo 273.15:

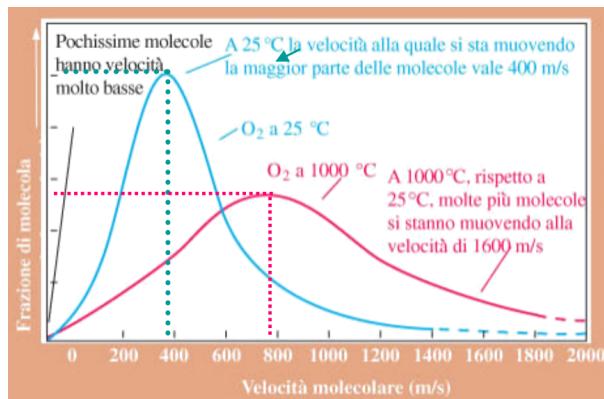
$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

4.1.2 Significato molecolare della pressione

La pressione è dovuta agli urti delle particelle contro le pareti del recipiente che lo contiene ed è la stessa in tutti i suoi punti.

4.1.3 Significato molecolare della temperatura

Supponiamo di avere un gas dentro un contenitore chiuso e di riscalarlo mantenendo costante il suo volume. Ci accorgiamo che aumenta la pressione, cioè aumenta il numero di urti delle particelle nell'unità di tempo. Se aumentano gli urti, aumenterà la velocità delle particelle. Dalla teoria cinetica molecolare sappiamo che l'energia cinetica di una particella è pari a $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, dove m è la massa della particella e v è la velocità.



Consideriamo l' O_2 . Notiamo che a 25° C la porzione di molecole che ha velocità elevata è ristretta, mentre a 1000° C tale porzione è molto maggiore.

Deduciamo che aumentare la temperatura significa aumentare la velocità media della maggior parte delle particelle e aumentare la porzione di particelle che hanno velocità molto elevate.

4.1.4 Legge di Boyle

Se manteniamo costante la temperatura (trasformazione isoterma), il prodotto $P \cdot V$ è costante.

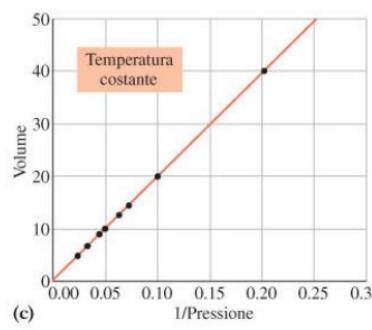
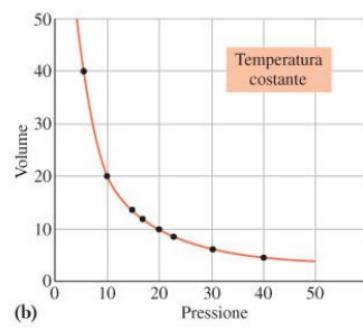
Se quindi il gas subisce n trasformazioni isoterme varrà

$$P_0 V_0 = P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n$$

con P_0 e V_0 condizioni iniziali del gas.

P	V	$P \times V$	$1/P$
5.0	40.0	200	0.20
10.0	20.0	200	0.10
15.0	13.3	200	0.0667
17.0	11.8	201	0.0588
20.0	10.0	200	0.0500
22.0	9.10	200	0.0455
30.0	6.70	201	0.0333
40.0	5.00	200	0.0250

(a)



La legge può essere espressa come

$$PV = k \quad P = \frac{k}{V} \quad V = \frac{k}{P} \quad \log V = \log k - \log P$$

4.1.5 Legge di Charles (Gay-Lussac)

Se manteniamo costante la pressione (trasformazione isobara), il volume di un gas aumenterà rispetto a quello iniziale di un 273-esimo per ogni grado di aumento di temperatura:

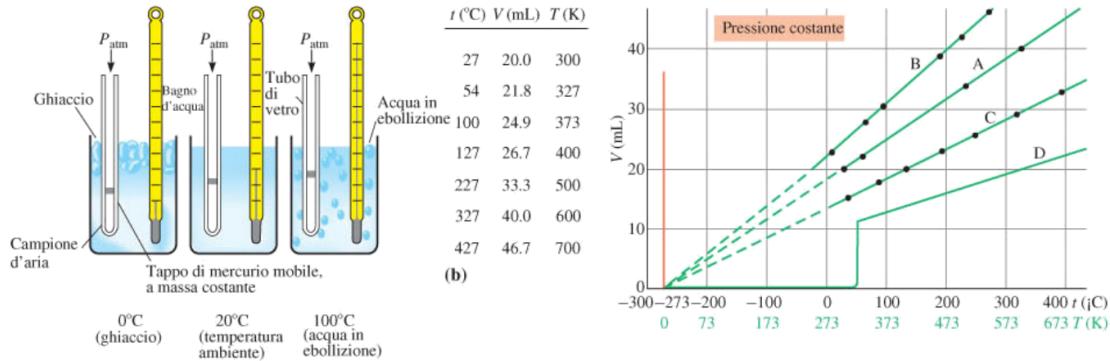
$$p = \text{cost} \implies V_t = V_0(1 + \alpha t), \text{ con } \alpha = \frac{1}{273}$$

$$\implies V_t = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right), T = 273 + t$$

$$\implies V_T = \frac{V_0 T}{273}, \frac{V_T}{T} = \frac{V_0}{273} = \text{cost}$$

E se la temperatura T fosse pari a zero? Sarà zero anche il volume? No, in quanto nella pratica si ha la liquefazione del gas, cioè il volume diminuisce drasticamente perché si ha il liquido.

Consideriamo ora un becher con acqua e ghiaccio (immaginiamo di essere a 0° C) nel quale è messa una provetta che al suo interno ha aria. Introduciamo nella provetta alcune goccioline di mercurio (usiamo il mercurio perché può salire e scendere facilmente dato che è un liquido) in modo tale da formare un tappo di mercurio che comprime l'aria fino ad un certo punto per poi quindi bloccarsi.



Se riscaldiamo il sistema ci accorgiamo che il tappo di mercurio si alza, quindi sta cambiando pressione e volume. Se invece oltre a riscaldare manteniamo costante la pressione, noteremo che il volume cresce linearmente con la temperatura. Gli andamenti A, B e C sono quelli dei gas ideali fissati diversi valori di pressione, mentre l'andamento D è quello di un gas reale. In esso notiamo che, andando da destra verso sinistra, a un certo punto il volume crolla. Ciò significa che il gas si è liquefatto, ossia il volume crolla perché il gas si liquefa. Questa è la prova sperimentale che il volume non va a zero.

4.1.6 Legge di Gay-Lussac

Se manteniamo costante il volume (trasformazione isocora) la pressione del gas è proporzionale alla temperatura: per ogni grado di aumento di temperatura la pressione aumenta di 1/273-esimo del suo valore iniziale:

$$V = \text{cost} \implies P_t = P_0(1 + \alpha t), \text{ con } \alpha = \frac{1}{273}$$

$$\Rightarrow P_t = P_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right), \quad T = 273 + t$$

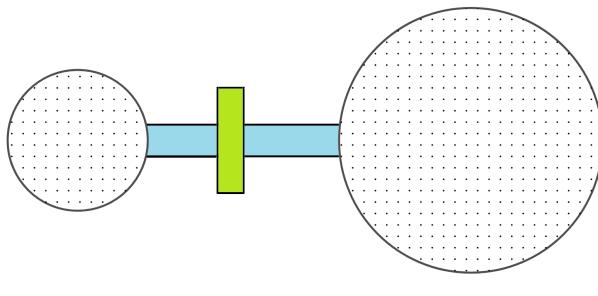
$$\Rightarrow P_T = \frac{P_0 T}{273}, \quad \frac{P_T}{T} = \frac{P_0}{273} = \text{cost}$$

4.1.7 Legge di Dalton delle pressioni parziali

Supponiamo di avere più di un gas ideale nel volume a disposizione. Abbiamo detto che un gas ideale è caratterizzato dall'assenza di interazione fra le particelle, per cui se tutti i gas presenti hanno tale comportamento non ci saranno interazioni fra le varie particelle, ossia ogni gas si comporta come se fosse l'unico presente nell'intero contenitore. Pertanto la pressione totale sarà pari alla pressione dei singoli gas:

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_N = \sum_{i=1}^n P_i \quad \text{Legge di Dalton}$$

Vediamo un esempio numerico:



Consideriamo due recipienti che hanno al loro interno due gas diversi. Essi inoltre sono collegati con un rubinetto inizialmente chiuso. Le condizioni iniziali sono

$$\begin{array}{lll} P_1 & = & P_2 \\ 175 \text{ Torr} & & 125 \text{ Torr} \\ V_1 = 0.527 \text{ L} & & V_2 = 3.141 \text{ L} \end{array}$$

A temperatura costante vale $PV = \text{cost}$.

Il volume finale vale $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 = 3.668 \text{ L}$

Le pressioni parziali valgono

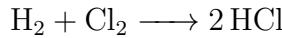
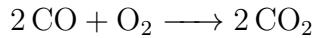
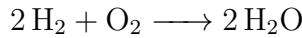
$$P_1 V_1 = P_x \cdot 3.668 \rightarrow 175 \cdot 0.527 = P_x \cdot 3.668 \rightarrow P_x = 25.14 \text{ Torr}$$

$$P_2 V_2 = P_y \cdot 3.668 \rightarrow 125 \cdot 3.141 = P_y \cdot 3.668 \rightarrow P_y = 107.4 \text{ Torr}$$

La pressione totale vale $P_{\text{tot}} = P_x + P_y = 25.14 + 107.04 = 132.18 \text{ Torr}$. Essa sarà la pressione esercitata dal volume V_{tot} , che è calcolata in funzione delle pressioni parziali grazie alla legge di Dalton.

4.1.8 Legge dei volumi molari e di Avogadro

Consideriamo le equazioni



Esse sono tutte specie gassose.

Sperimentalmente si è visto che, se i gas vengono prelevati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, i rapporti stechiometrici si mantengono anche se anziché considerare moli consideriamo volumi. Dunque, nei nostri esempi, 2 litri di H₂ più un litro di O₂ daranno luogo a 2 litri di H₂O in fase gassosa.

Quindi questi rapporti in moli sono rapporti anche in volumi. Da ciò segue la legge di Avogadro:

”Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, devono contenere lo stesso numero di molecole. In particolare a 0° C e 1 atm una mole di qualunque gas occupa sempre un volume di 22.414 litri, che è detto volume molare”.

Si definiscono **condizioni normali** 0° C e 1 atm.

Si definiscono **condizioni standard** 25° C e 1 atm.

Attenzione! In alcuni testi vengono etichettate, rispettivamente, come *condizioni standard* e *condizioni standard ambientali*. Useremo la prima nomenclatura. Va da ricordare che una mole contiene $6.023 \cdot 10^{23}$ particelle, tale numero si può determinare così:

Consideriamo il radio. Esso dà luogo per disintegrazione al radon più particelle α , le quali sono atomi di elio doppiamente ionizzati:



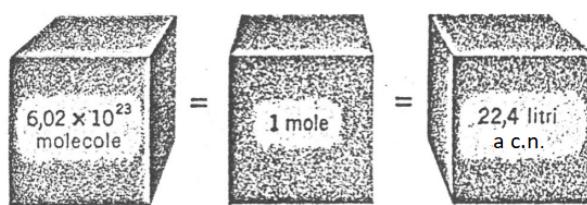
Sperimentalmente si osservò che in condizioni normali per $1.165 \cdot 10^{18}$ disintegrazioni di radio si ottengono 0.043 mL di elio.

Il rapporto stechiometrico della reazione è 1:1:1, per cui si formeranno un numero di atomi di elio pari al numero di disintegrazioni. Essi occuperanno un volume di 0.043 mL. Quanti ce ne stanno il 22414 mL? Si fa una proporzione:

$$1.165 \cdot 10^{18} : 0.043 = x : 22414 \implies x \approx 6.023 \cdot 10^{23}$$

che è proprio il numero di Avogadro, misurato sperimentalmente.

Abbiamo ottenuto quindi che



cioè abbiamo una relazione diretta tra numero di particelle e volume, pertanto è chiaro che una espressione in moli può diventare un'espressione in volume.

4.1.9 Equazione di stato

$$PV = nRT$$

dove R è la costante universale dei gas. Calcoliamola nel caso $n = 1$.

Alla pressione di 1 atm, alla temperatura di 273 K e con un volume di 22.414 L si ottiene

$$n = 1 \implies PV = RT \implies R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \cdot 22.414}{273} = 0.082$$

Dal fatto che tale rapporto sia uguale ad una costante, deduciamo che se il gas subisce una trasformazione e passa da uno stato 1 ad uno stato 2 si avrà

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Da essa possiamo ricavare le tre leggi viste in precedenza:

- Se $T = \text{cost}$ → legge di Boyle;
- Se $P = \text{cost}$ → legge di Charles;
- Se $V = \text{cost}$ → legge di Gay-Lussac.

4.1.10 Determinazione dei pesi molecolari

Supponiamo di avere una sostanza di cui conosciamo la massa ma non sappiamo che sostanza sia. Si può allora usare l'equazione di stato dei gas per calcolare il peso molecolare incognito, il quale è un primo indizio.

L'equazione di stato afferma che $PV = nRT$, ma n è il numero di moli, che si ottiene dividendo la massa per il peso molecolare: $n = g/MM$. Sostituendo nell'equazione di stato troviamo:

$$n = \frac{g}{MM} \implies PV = \frac{g}{MM}RT \implies MM = \frac{g \cdot RT}{PV}$$

Moltiplichiamo entrambi i termini per MM :

$$\begin{aligned} PV \cdot MM &= \frac{g}{MM} \cdot MMRT \implies PVMM = gRT \\ &\implies PMM = \frac{g}{V}RT, \quad d = \frac{g}{V} \text{ (densità)} \\ &\implies MM = d \frac{RT}{P} \end{aligned}$$

4.1.11 Gas reali

Nello studio dei gas ideali abbiamo supposto che

- Le loro particelle siano in rapido e casuale movimento, non interagendo tra loro;
- Tali particelle siano puntiformi, cioè non posseggano volume proprio.

È chiaro che tale gas non può esistere. In un gas reale infatti le particelle:

- Non sono puntiformi;
- Hanno volume proprio;

- Interagiscono tra loro.

Infatti noi riusciamo a far diventare un gas un vapore per poi liquefarlo, cosa che implica l'esistenza di interazioni, addirittura le particelle si legano tra loro per formare un liquido, per cui devono esistere delle forze attrattive tra le particelle.

Ciononostante, se ci mettiamo in condizioni di bassa pressione (entro le 100 atm) e alta temperatura i gas mostrano un comportamento ideale.

Graficamente infatti si ha una tale situazione:



Se il gas è ideale il rapporto PV/nRT , detto *fattore di comprimibilità di un gas* è costantemente uguale a 1, qualunque sia la pressione.

Se invece il gas è reale, tale rapporto vale ancora 1 per pressioni prossime allo zero, ma man mano che la pressione aumenta l'andamento del rapporto si allontana dall'idealità.

Cerchiamo di capire cosa succede.

Se siamo ad alte pressioni, tale rapporto è maggiore di 1. Dato che il fattore di comprimibilità sta crescendo, significa che il gas è meno comprimibile rispetto a quanto previsto dalla legge di Boyle. È meno comprimibile in quanto le particelle sono dotate di volume, mentre nel caso ideale assumiamo non ne abbiano. Il volume del gas infatti non è pari al volume del recipiente, ma a quello del recipiente meno quello occupato dalle singole molecole. Quindi a pressioni alte il gas è meno comprimibile e il volume è maggiore di quello che si calcola per un gas ideale.

A basse pressioni il gas sarà più comprimibile rispetto al valore atteso dalla legge di Boyle, e se le forze attrattive aumentano possiamo anche liquefare il gas. Tale aumento di comprimibilità è dovuto alle forze attrattive, le quali a loro volta sono funzioni della temperatura, per cui se la temperatura è alta queste forze sono meno efficaci, se invece è bassa esse diventano incisive e quindi il volume sarà minore di quello che si osserva per un gas ideale.

Pertanto, mentre a basse pressioni siamo pressoché in condizioni ideali, ad alte pressioni l'equazione di stato non è più valida in quanto vale l'**equazione di Van der Waals**:

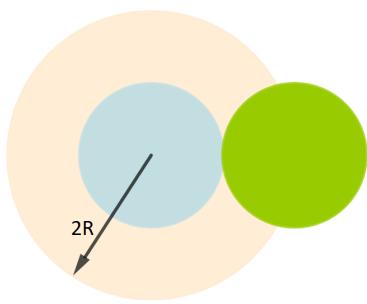
$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Il termine a/V^2 tiene conto delle interazioni attrattive tra le particelle, in modo da correggere la pressione. Il volume invece viene corretto sottraendo un termine b detto *covolume* o *volume proprio delle particelle*, in questo modo sottraiamo al volume del contenitore quello delle particelle.

Il parametro a dipende dalle forze attrattive tra le particelle.

Il parametro b dipende dalla dimensione delle particelle.

Il volume occupato da una particella non è esclusivamente il volume della particella stessa se la aggreghiamo con altre particelle. In che senso?



Supponiamo che una data molecola, schematizzata come una sfera di raggio R , si trovi a stretto contatto con altre molecole circostanti. Attorno ad essa riusciamo a posizionare altre sei molecole. Il centro della molecola data si troverà a distanza $2R$ dal centro delle molecole adiacenti. Se adesso consideriamo una sfera di raggio $2R$ troveremo al suo interno, oltre alla data molecola, anche circa la metà di ognuna delle molecole circostanti. Il volume che una molecola occupa, precludendolo alle altre molecole, corrisponderà quindi a circa metà del volume di una sfera di raggio $2R$.

Nel limite di tale approssimazione, ad ogni molecola occorre assegnare un volume:

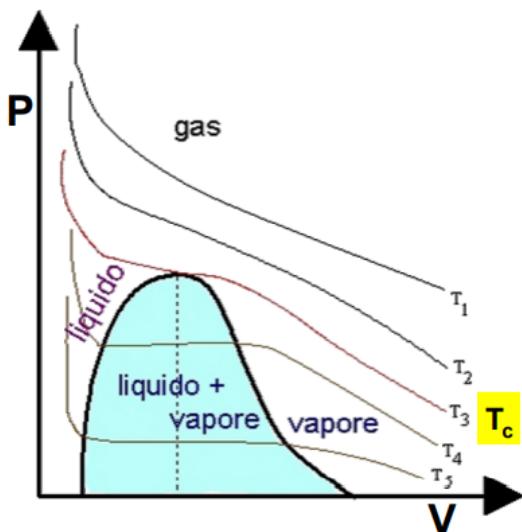
$$V = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3}\pi(2R)^3 = 4 \times \frac{4}{3}\pi R^3$$

Cioè, quattro volte superiore al volume effettivo della molecola, ovvero $b \approx 4V_M$.

4.1.12 Gas e vapori

Supponiamo di avere dell'acqua e di riscaldarla fino a 200° C. Essa, raggiunta la temperatura di 100° C, rimarrà a tale temperatura finché tutta l'acqua non passa allo stato di vapore. Dopodiché crescerà la temperatura del vapore.

Cerchiamo quindi di capire la differenza tra vapore e gas:



Consideriamo l'andamento di pressione e volume di una certa sostanza gassosa ad una fissata temperatura.

Si definisce **temperatura critica** quella temperatura sopra la quale non è più possibile liquefare un gas, qualunque sia la pressione esercitata su di esso. Pertanto per farlo liquefare dovremo prima portarlo sotto la temperatura critica e poi applicare la giusta pressione.

Quindi quando si parla di gas intendiamo specie chimiche che siano al di sopra della loro temperatura critica. Se invece fossero al di sotto di questa dovremmo parlare di vapore. In altre parole, se abbiamo un gas non potremo trasformarlo in liquido per compressione, mentre ciò è sempre possibile se abbiamo un vapore.

Il diagramma di sopra ci permette di capire in che fase si trova la sostanza, infatti è detto **diagramma di fase**. In particolare la zona in cui abbiamo sia liquido che vapore è detta **campana di coesistenza**. Se ci troviamo al suo interno e variamo di poco

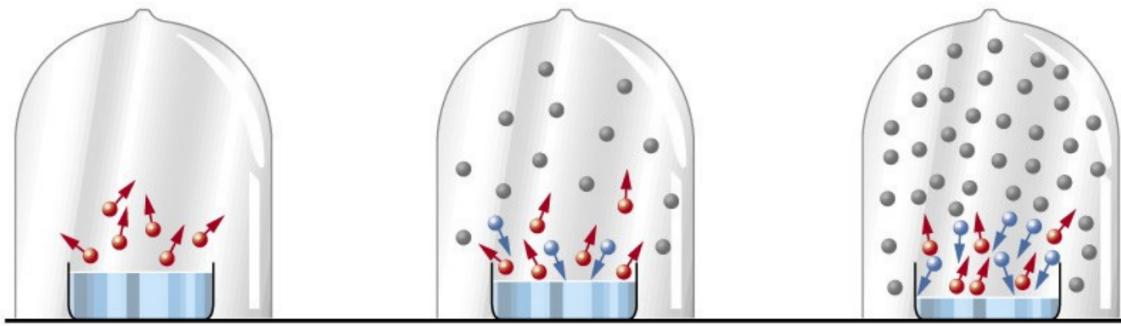
pressione e volume la coesistenza permane, se invece ci troviamo sulla linea di contorno, non appena variamo la pressione o il volume non siamo più in condizioni di coesistenza e avremo solo una fase.

4.2 Stato liquido e cambiamenti di stato

4.2.1 La tensione di vapore

Immaginiamo di avere un contenitore contenente una specie chimica nello stato liquido.

- Molecole in fase vapore
- Molecole che si stanno vaporizzando
- ← Molecole che si stanno condensando



Sarà opportuno racchiudere il contenitore con una campana di vetro in cui è preventivamente fatto il vuoto, in modo da non avere particelle diverse da quelle del liquido.

Si lascia poi evaporare, o meglio si attende fino a quando si stabilisce un equilibrio, in quanto alcune particelle del liquido ne abbandonano la superficie per passare in fase vapore mentre altre particelle nella fase vapore tenderanno invece a tornare nella fase liquida. Ad un certo punto si raggiungerà un equilibrio in cui la pressione delle particelle che sono passate dalla fase liquida a quella di vapore è detta *tensione di vapore* o pressione di vapore. Essa sarà la pressione esercitata sulle pareti della campana di vetro, in quanto avendo fatto il vuoto non ci sarà altra pressione.

Il fenomeno di passaggio da uno stato all'altro delle particelle dipende dalla temperatura, per cui a temperatura costante si avrà pressione costante dovuta solo alle particelle in fase vapore.

È chiaro che questo è un equilibrio dinamico: continuamente delle particelle che stanno in fase vapore torneranno a far parte della fase liquida e viceversa dalla superficie del liquido altre particelle passeranno allo stato di vapore, ma mentre c'è equilibrio la tensione di vapore non cambia.

Inoltre il numero di particelle che abbandona la fase liquida per passare alla fase di vapore cresce all'aumentare della temperatura.



Nel grafico è riportata la distribuzione delle energie possedute dalle particelle, fissata la temperatura. Si evince che l'andamento mostra un picco nella percentuale di molecole che possiede una data energia che, all'aumentare della temperatura, si sposta verso destra (cioè a più alta energia) e tende ad appiattirsi.

Deduciamo che la percentuale di molecole ad alta energia è maggiore all'aumentare della temperatura, e siccome le particelle che riescono a passare dalla fase liquida a quella vapore sono quelle a più alta energia ne segue che aumenta il numero di quest'ultime.

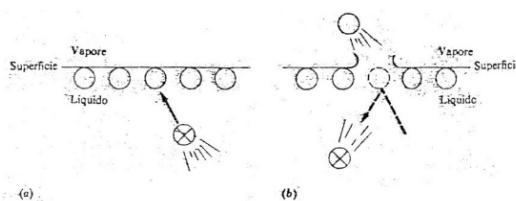
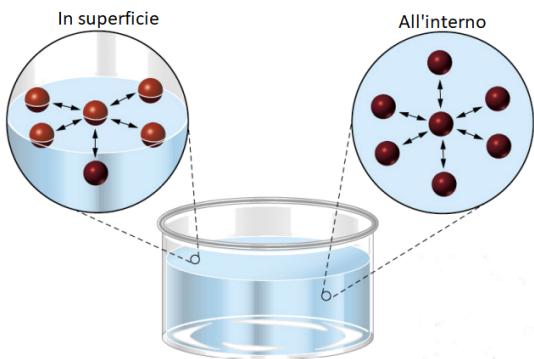


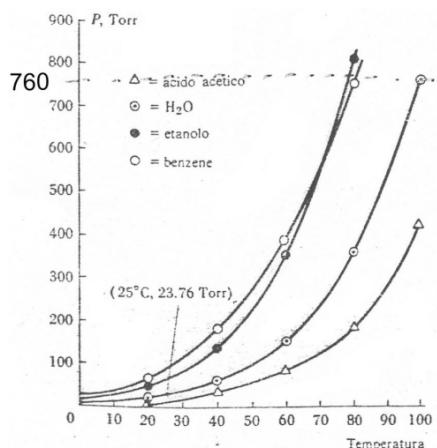
Figura 8.1
Espulsione di una molecola dal liquido nel vapore dovuta all'urto di una molecola di alta energia.

All'interno del liquido qualunque particella è sottoposta a delle interazioni in tutte le direzioni. Viceversa sulla superficie del liquido la particella è sottoposta solo ad alcune di queste interazioni perché alcune mancano.

Si può dire che le particelle che passano da liquido a vapore vengono in qualche modo spinte dalle particelle interne con urti.

4.2.2 La temperatura di ebollizione

La *temperatura di ebollizione* di una sostanza è la temperatura alla quale la tensione di vapore di tale sostanza eguaglia la pressione atmosferica.

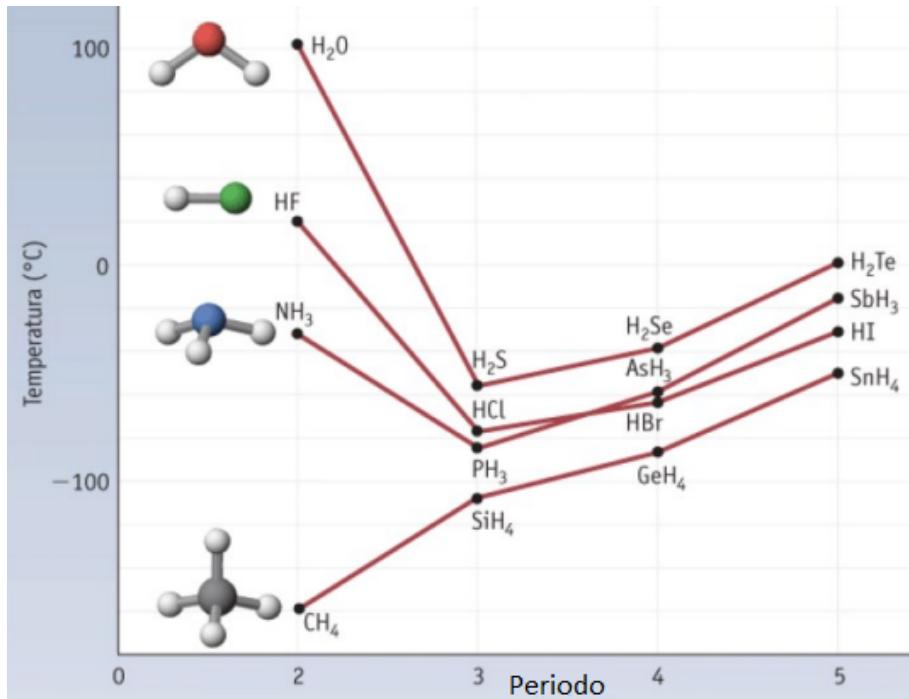


Notiamo dal grafico che la tensione di vapore dei diversi composti, a parità di temperatura, è diversa.

Ad esempio a parità di temperatura l'acqua mostra una tensione di vapore più bassa di quella dell'etanolo o del benzene, ma più alta dell'acido acetico.

Spieghiamo perché composti diversi mostrino tensioni di vapore diverse a parità di temperatura.

Intuitivamente si potrebbe dire che la massa delle particelle determinerà questa caratteristica, per cui particelle con massa maggiore eserciteranno, a parità di temperatura, una tensione di vapore minore rispetto quelle con massa minore, ma spesso non è così. Si vede anche nel grafico: il benzene C_6H_6 ha peso molecolare maggiore dell'acqua H_2O , ma a parità di temperatura ha tensione di vapore maggiore.



Consideriamo gli idruri del quarto gruppo: essi mostrano una temperatura di ebollizione che aumenta all'aumentare della massa.

Per tutti gli altri gruppi, se non consideriamo il primo composto l'andamento è ancora crescente. I capostipiti invece scartano molto dall'andamento della temperatura di ebollizione proporzionale alla massa. Se infatti li consideriamo, notiamo un netto crollo della temperatura di ebollizione all'aumentare della massa:

CH_4	NH_3	H_2O	HF
-161.5° C	-34.4° C	100° C	19.9° C
	PH_3	H_2S	HCl
	-87.7° C	-60.3° C	-85.1° C
			HBr
			-66.7° C

La seguente tabella mostra le temperature di ebollizione dei vari composti.

C'è allora qualcos'altro oltre alla dipendenza dalla massa.

Questo qualcosa sono le interazioni intermolecolari presenti nei capostipiti di ogni gruppo, che si chiamano **legami ad idrogeno**. Ne parleremo meglio in seguito.



Esse sono presenti tra le molecole dell'acqua, e sono così forti (ricordiamo che per passare allo stato di vapore si devono rompere queste interazioni) da determinare un punto di ebollizione molto più elevato degli altri composti, in cui queste interazioni sono assenti pur avendo la stessa configurazione elettronica esterna.

Similmente ci sono delle interazioni che si esercitano tra le molecole di HF che siamo costretti a rompere se vogliamo portare l'acido fluoridrico allo stato di vapore, le quali sono presenti in maniera molto più contenuta nelle molecole HCl, HBr e HI.

Lo stesso dicesi per l'ammoniaca rispetto alla fosfina (PH_3), l'arsina (AsH_3) e la stibina (SbH_3).

Quindi ci sono dei composti che in fase liquida esercitano delle interazioni intermolecolari fra le varie molecole che sono forti e che vanno rotte per ottenere vapore. Queste interazioni molto forti sono responsabili degli alti punti di ebollizione di queste molecole.

Capitolo 5

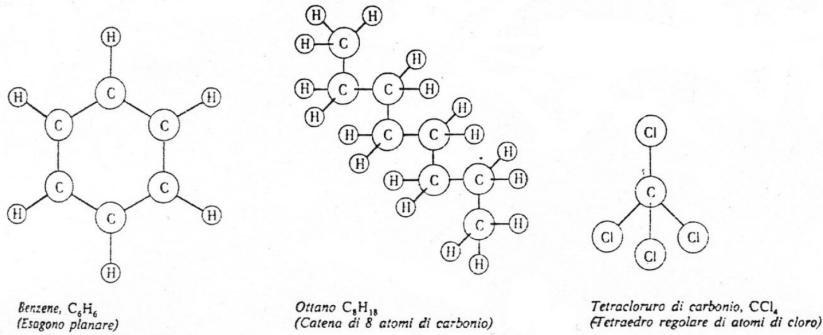
Soluzioni acquose

5.1 Soluzioni a due componenti

Per soluzione si intende un sistema omogeneo di due o più componenti. Nei nostri studi ci limiteremo al caso di soluzioni formate da due componenti, che etichetteremo con **solvente** e **soluto**.

A priori, l'unico criterio che abbiamo per fare questa distinzione quando si hanno due liquidi totalmente miscibili è vedere quale dei due sia più abbondante: quello più abbondante sarà il solvente, quello meno abbondante il soluto. Se quindi ad esempio avessimo una soluzione acqua-alcol, tra i due il solvente sarà quello che in proporzione è presente in percentuale maggiore.

5.1.1 Alcune distinzioni e primi esempi

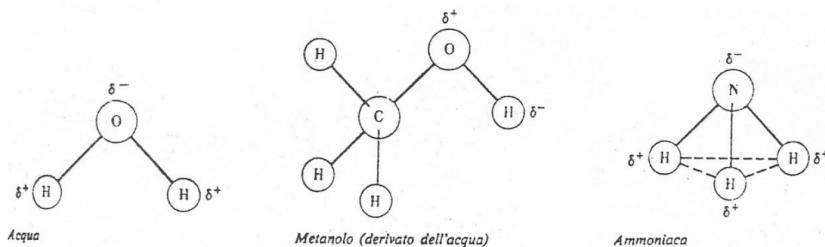


L'acqua ha una struttura dipolare, cioè ha un forte momento di dipolo, caratteristica fondamentale per le sue proprietà. Al contrario, molecole come il benzene C_6H_6 , l'ottano C_8H_{18} e il tetrachloruro di carbonio CCl_4 non mostrano momento di dipolo.

È chiaro quindi che possiamo distinguere molecole polari e non polari. Sono molecole polari:

- L'acqua;
- L'alcol metilico (o metanolo) CH_3OH , perché c'è una buona differenza di elettronegatività tra ossigeno ed idrogeno, dovuta al fatto che l'ossigeno è molto elettronegativo, conferendo una certa polarità alla molecola;

- L'ammoniaca perché non è planare (a differenza del BF_3).



La polarità determinerà le proprietà di solvatazione, che il fenomeno per cui un solvente scioglie un soluto.

Si hanno diversi tipi di soluzione:

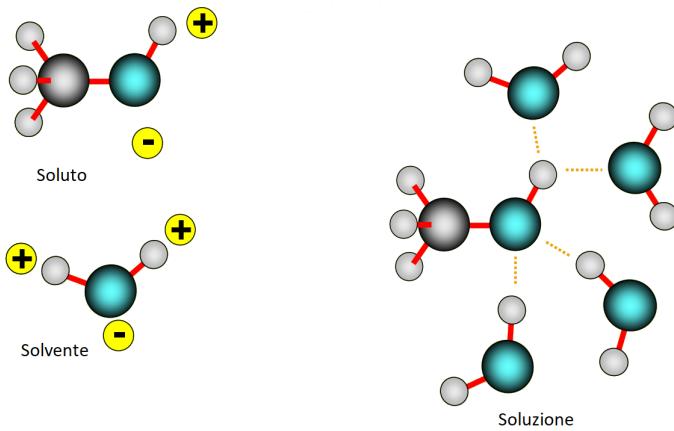
- Soluzioni gassose
 - Gas-gas. Tutti i gas formano soluzioni. Se avessimo due gas a comportamento ideale ognuno si comporterebbe come se fosse l'unico presente. Se questa idealità viene a mancare parliamo di soluzione gassosa.
- Soluzioni liquide
 - Liquido-liquido (es. acqua-alcol);
 - Gas-liquido (es. i pesci respirano ossigeno, il quale è sciolto nelle acque dei fiumi, laghi e mari; le bevande gassose: anidride carbonica in acqua)
 - Solido-liquido (es. cloruro di sodio in acqua, zucchero in acqua)
- Soluzioni solide
 - Solido-solido, ad es. leghe di metalli diversi. Ne è un esempio il rubino, che è formato dall'ossido di alluminio Al_2O_3 contenente impurezze di ossido di cromo Cr_2O_3 .

Concentreremo l'attenzione sulle soluzioni liquide.

Ragioniamo sul fenomeno della formazione della soluzione. Cosa significa dissolvere qualcosa?

Es.1 Alcol metilico (metanolo) CH_3OH in acqua

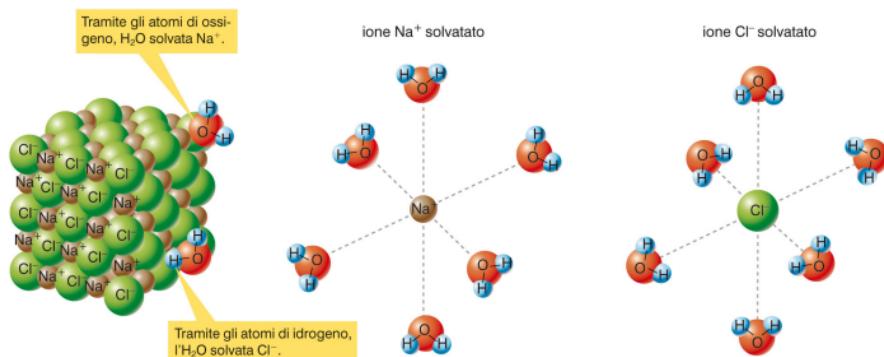
Nella molecola CH_3OH troviamo polarità nel legame ossigeno-idrogeno. Se mettiamo tale molecola in acqua (attenzione! Stiamo considerando l'acqua come solvente e il metanolo come soluto, quindi esso sarà meno abbondante), la quale è una molecola fortemente polare che mostra carica negativa sull'ossigeno e carica positiva sui due atomi di idrogeno, tra i due tipi di molecole si realizzheranno delle interazioni dettate dalla diversa carica o più precisamente dalla diversa polarità (si tratta di cariche parziali): gli idrogeni dell'acqua si orientano verso l'ossigeno del metanolo, mentre l'idrogeno del metanolo reagirà con gli ossigeni della molecola dell'acqua.



Si realizza così nella soluzione un sistema esteso di interazioni. Dunque il fenomeno di soluzione non è un semplice mescolamento che non comporta interazioni fra le specie considerate: in esso vediamo formarsi nuove interazioni tra soluto e solvente.

Però soltanto nell'acqua appaiono già i legami ad idrogeno: l'ossigeno di una molecola d'acqua interagirà con l'idrogeno di un'altra molecola d'acqua. Quindi pur avendo come unico componente l'acqua liquida esistono già forti interazioni dovute alla forte differenza di elettronegatività tra ossigeno e idrogeno. Interazioni simili si realizzano tra metanolo e acqua.

Consideriamo ora un cristallo di cloruro di sodio Na^+Cl^-



In esso abbiamo ioni che occupano precise posizioni reticolari. La forza che tiene insieme questi ioni può essere descritta approssimativamente dalla legge di Coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

dove ε è la costante dielettrica che nel vuoto vale $8.8544 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$, nell'aria vale 1 e nell'acqua vale 80. Ecco perché l'acqua riesce a sgretolare, cioè a portare in soluzione, anche cristalli di cloruro di sodio: essa attacca singolarmente gli ioni, portandoli in soluzione. Ciò che avviene nel processo di solvatazione è che più molecole d'acqua circondano gli ioni uno ad uno, li solvatano e lo portano in soluzione. Il numero di molecole d'acqua che circonda ogni ione è casuale.

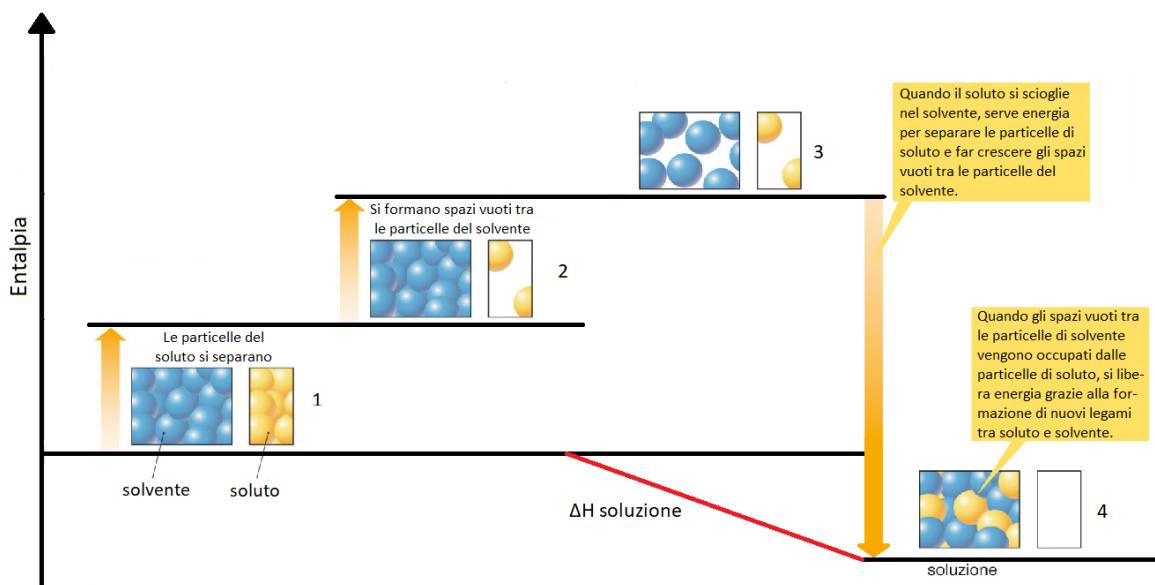
L'aver ottenuto una soluzione significa che se avevamo un cristallo di cloruro di sodio e delle molecole di acqua che lo hanno circondato, ogni singolo ione è stato poi circondato da molecole di acqua.

Nel caso dello ione cloruro sono gli atomi di idrogeno ad essere rivolti verso di esso, mentre per lo ione sodio sono gli ossigeni a vertere verso di esso, questo perché gli atomi di idrogeno hanno parziale carica positiva e quelli di ossigeno parziale carica negativa. Lo ione sodio Na^+ è così piccolo perché ha perso un elettrone e ha assunto la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, ossia il neon, mentre lo ione cloruro Cl^- è così grosso perché ha acquistato un elettrone, assumendo la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue, ossia l'argon.

Abbiamo visto che un cristallo ionico viene sciolto da una molecola polare. In generale vale la seguente regola: "*il simile scioglie il simile*", ossia se avessimo una specie non polare, ad esempio l'olio, questa non si discioglierebbe in acqua. Pertanto per sciogliere una sostanza non polare è opportuno usare un solvente non polare. Ad esempio il CCl_4 è un buon solvente apolare, quindi non può sciogliere il cloruro di sodio.

5.1.2 Energie in gioco

Consideriamo ancora la solubilità del cloruro di sodio in acqua. Se volessimo rappresentare da un punto di vista energetico questo fenomeno, quali sono le energie in gioco?



Immaginiamo di avere, separati, il solvente ed il soluto.

La prima operazione da fare è allontanare le varie particelle di soluto. Abbiamo visto, studiando il legame ionico, che esiste l'energia reticolare, cioè l'energia che si libera quando si forma un reticolo, ossia quando un certo numero di ioni gassosi collassa e dà il solido. Se vogliamo riallontanare questi ioni dobbiamo spendere esattamente l'energia reticolare. Ne segue che il primo gradino in energia è dato dall'energia reticolare del cristallo.

Se però vogliamo ottenere una soluzione dobbiamo poi allontanare fra loro anche le particelle di solvente. Nel caso specifico in cui il solvente sia l'acqua, dovremo rompere i legami ad idrogeno fornendo l'energia che costituisce il secondo gradino.

A questo punto abbiamo separato sia le particelle del solvente che quelle del soluto. Quando esse si mescolano c'è un crollo di energia: si arriva ad un livello energetico più negativo di quello di partenza, ossia c'è un guadagno in energia e infatti il sistema libera calore. Avremo quindi una soluzione stabile.

Va da ricordare che per convenzione l'energia ceduta all'ambiente è negativa, mentre quella assorbita dal sistema è positiva. Pertanto, essendo una reazione esotermica, avremo un ΔH negativo, che rappresenta l'energia ceduta all'ambiente.

5.2 La concentrazione

La concentrazione di una soluzione è la grandezza che esprime il rapporto tra la quantità di soluto e la quantità di solvente.

5.2.1 Modi di esprimere la concentrazione

La concentrazione può essere espressa in diversi modi:

Percentuale in massa

Con questo metodo si ottiene un numero adimensionale definito come

$$\frac{\text{grammi di soluto}}{100 \text{ grammi di soluzione}} \cdot 100$$

Nei 100g di soluzione sono sommati solvente e soluto. Ciò nella pratica corrisponde a prendere un certo numero di grammi di soluto e aggiungere grammi di solvente fino ad arrivare a 100g. In realtà è inutile dire ciò e basta fare grammi di soluto diviso grammi totali di soluzione (moltiplicati per 100).

Percentuale in volume

È definita come

$$\frac{\text{mL di soluto}}{100 \text{ mL di soluzione}} \cdot 100$$

Frazione molare

È un rapporto tra le moli di un qualunque componente della soluzione diviso la somma delle moli totali. Nel caso di una soluzione di due sole componenti A e B la frazione molare, indicata con χ , sarà

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \chi_A + \chi_B = 1$$

È insito nella definizione che la somma delle frazioni molari sarà sempre uguale a 1.

Molarità (M)

Si definisce come le moli di soluto in un litro di soluzione. Avremo così moli su volume. Ciò nella pratica corrisponde, ad esempio, ad avere un contenitore di cui conosciamo il volume, mettiamo un certo numero di grammi di NaCl (che è il soluto) che corrispondono ad un certo numero di moli e poi aggiungiamo H₂O (che è il solvente) fin quando il volume totale (dato sia da solvente che soluto) equivale a 1L (quindi NO certe moli + 1L di acqua).

Molalità (m)

Si definisce come le moli di soluto in 1000 grammi di solvente puro (e non di soluzione!). Ciò significa che in questo caso se ad esempio aggiungiamo una certa quantità di grammi di NaCl ne dovremo poi aggiungere 1000 di H₂O, per cui il volume finale sarà più di 1L e la massa della soluzione sarà più di 1000 grammi.

Molarità e molalità sono quindi molto diverse.

Normalità (N)

Si definisce come gli equivalenti di soluto in 1L di soluzione.

La definizione è identica a quella della molarità tranne per il fatto che al posto delle moli abbiamo gli equivalenti. Cosa sono questi?

Le moli sono definite come grammi su peso molecolare (g/MM), gli equivalenti come grammi su peso equivalente (g/ME). Il peso equivalente è pari al peso molecolare diviso un numero che dipende dalla reazione a cui sta partecipando quel composto e da cosa succede. In particolare:

- Negli acidi il numero per cui bisogna dividere corrisponde al numero di protoni (cioè ioni H⁺) che liberano a seguito della dissociazione;
- Nelle basi è pari al numero di ioni OH⁻ che liberano a seguito della dissociazione;
- In una reazione redox è il numero di elettroni scambiati da quella specie.
- Nel caso di una dissociazione di un sale è il numero delle cariche positive (o negative) prodotte dalla dissociazione.

Per capire meglio facciamo degli esempi:

1. Acido cloridrico HCl

Esso in acqua si dissocia in H⁺ e Cl⁻. Quindi si produce uno ione da una molecola di HCl. In questo caso peso molecolare e equivalente coincidono, per cui molarità e normalità saranno la stessa cosa;

2. Idrossido di sodio NaOH

Esso in acqua si dissocia in Na⁺ e OH⁻. Quindi da una unità formula (per le specie ioniche non esistono le molecole) di NaOH in soluzione si ottiene uno ione, per cui il rapporto è 1:1. Pertanto anche in questo caso peso molecolare e equivalente coincidono, cioè molarità e normalità sono uguali.

3. Acido solforico H_2SO_4

Esso in acqua si dissocia liberando due ioni H^+ ed uno ione SO_4^{2-} . Quindi per ogni molecola di H_2SO_4 in soluzione otterremo due ioni H^+ . Allora in questo caso il peso equivalente sarà dato dal peso molecolare diviso due, cioè il peso equivalente è la metà. Quindi se il peso molecolare dell' H_2SO_4 è circa 98, il peso equivalente è circa 49, per cui se avessimo 98 grammi di acido solforico diremmo di averne una mole ($98/98=1$), mentre per ottenere gli equivalenti dovremmo dividere per 49 e quindi avremmo 2 equivalenti. Si può anche dire che una mole di H_2SO_4 messa in un litro d'acqua dà una soluzione 1 molare o 2 normale.

Quindi, siccome l'acido solforico dà due protoni in soluzione, la normalità è il doppio della molarità

4. Idrossido di calcio Ca(OH)_2

Esso in acqua si dissocia in Ca^{2+} più due ioni OH^- . Ne segue che in questo caso il peso equivalente è la metà del peso molecolare, quindi la normalità del Ca(OH)_2 è il doppio della sua molarità (in un caso dividiamo per 74, nell'altro per 37).

5. Permanganato di potassio KMnO_4

Esso può nascere da diverse ossidoriduzioni. Se si trova in ambiente fortemente acido il manganese del permanganato si comporterà da ossidante e passerà da stato di ossidazione +7 a stato di ossidazione +2 con l'acquisto di 5 elettroni ($\text{Mn}^{7+} + 5 \text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$). Il peso equivalente sarà uguale al peso molecolare diviso 5, cioè avremo M.M.=158 e M.E.=31.6.

Quindi una soluzione 1 molare di KMnO_4 sarà 5 normale, nel caso in cui stiamo operando una redox ed il manganese va da +7 a +2.

Se invece ci troviamo in ambiente poco acido, si otterrà l' MnO_2 e quindi il manganese passa da stato di ossidazione +7 a stato di ossidazione +4 con l'acquisto di 3 elettroni ($\text{Mn}^{7+} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{4+}$), per cui il peso equivalente sarà pari al peso molecolare diviso 3.

È dunque fondamentale capire in quale reazione si trova il composto e cosa sta dando luogo.

6. Solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Esso si dissocia in due ioni Fe^{3+} e tre ioni SO_4^{2-} . Complessivamente vengono liberate 6 cariche positive (o 6 cariche negative), per cui il peso equivalente sarà pari al peso molecolare diviso 6, cioè avremo M.M.=399.88 e M.E.=66.647.

Da questi esempi deduciamo che tutti gli acidi monoprotici e tutte le basi monoprotiche (cioè che cedono un solo ione) hanno peso molecolare e peso equivalente identici, mentre in generale acidi n-protici e basi n-protiche hanno peso equivalente pari al peso molecolare diviso n.

È chiaro che il peso equivalente è sempre minore o uguale al peso molecolare e quindi a parità di grammi il numero di equivalenti è maggiore o uguale al numero di moli perché dividiamo i grammi per un numero minore o uguale.



Ci sono vari modi per essere precisi nella misura di un volume. Uno di questi consiste nell'adoperare un matraccio, che è un contenitore come in figura che se riempito fino ad una certa tacca mostra un "menisco", ossia la superficie del liquido avrà una forma concava che ci permette di variare il volume a passi di una goccia, che equivale a 0.005 mL.

L'operazione che si fa in laboratorio quando si prepara una soluzione è prendere il contenitore, mettere un po' di solvente, poi aggiungere il soluto e infine si riaggiunge il solvente fino al volume desiderato. Conviene fare così anziché mettere prima il soluto e poi tutto il solvente perché le reazioni di solvatazione sono esotermiche. Se quindi abbiamo già del solvente e poi aggiungiamo del soluto, quando questo passa in soluzione e sviluppa calore quest'ultimo verrà assorbito dal solvente già presente; se invece non mettessimo preliminarmente del solvente, non appena lo aggiungiamo partirà il processo di solvatazione sviluppando calore, ma non avendo abbastanza solvente che lo assorba il calore verrà dissipato attraverso il vetro causando la rottura del contenitore.

Vediamo ora un esempio pratico.

Immaginiamo di avere 2mL di acido solforico H_2SO_4 , la cui densità è pari a 1.9 g/mL. Supponiamo di voler aggiungere ad essi acqua fino ad arrivare a 100 mL.

Vogliamo calcolare:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| a) La percentuale in massa; | b) La percentuale in volume |
| c) Le frazioni molari; | d) La molalità m ; |
| e) La molarità M ; | f) La normalità N |

Innanzitutto calcoliamo le varie quantità che ci serviranno.

Per arrivare a 100 mL di soluzione, dato che abbiamo già 2 mL di H_2SO_4 dovremo aggiungere 98 mL di acqua.

I grammi contenuti in 2 mL di H_2SO_4 sono

$$g_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V \cdot d_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 1.9 = 3.8 \text{ g}$$

Nota: come unità di misura della densità useremo g/mL per i liquidi e g/L per i gas.
I grammi necessari saranno

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} = 98 \cdot 1 = 98 \text{ g}$$

Calcoliamo le moli

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{g}{M.M.} = \frac{3.8}{98.074} = 0.038746 = 3.8746 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g}{M.M.} = \frac{98}{18.0528} = 5.4398 \text{ mol}$$

In questo modo potremo avere le moli totali.

a) Per calcolare la percentuale in massa troviamo la massa totale:

$$m_{tot} = 3.8 + 98 = 101.8 \text{ g} \implies \frac{3.8}{101.8} \cdot 100 = 3.73\%$$

b) La percentuale in volume sarà

$$\frac{V_{H_2SO_4}}{V_{tot}} \cdot 100 = \frac{2}{100} \cdot 100 = 2\%$$

c) Per le frazioni molari calcoliamo prima le moli totali

$$n_{tot} = n_{H_2SO_4} + n_{H_2O} = 0.038746 + 5.4398 = 5.4785 \text{ mol}$$

$$\implies \chi_{H_2SO_4} = \frac{0.038746}{5.4785} = 0.00707237 \quad \chi_{H_2O} = \frac{5.4398}{5.4785} = 0.992936$$

A conferma della correttezza dei calcoli si ha che $\chi_{H_2SO_4} + \chi_{H_2O} \approx 1$.

d) Per la molalità dobbiamo fare una proporzione perché abbiamo le moli di H_2SO_4 in 98 grammi di solvente puro, mentre a noi serve il numero di moli in 1000 grammi:

$$n_{H_2SO_4} : 98 \text{ g} = m : 1000 \text{ g} \implies m = \frac{0.038746}{98} \cdot 1000 \approx 0.39537 = 3.9537 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Il valore trovato per m dovrà essere leggermente diverso rispetto a quello che troveremo per M .

e) Anche per la molarità bisogna fare una proporzione, che stavolta sarà del tipo

$$n_{H_2SO_4} : 100 \text{ mL} = M : 1000 \text{ mL} \implies M = \frac{0.038746}{100} \cdot 1000 = 0.38746 \text{ mol}$$

Tale valore differisce leggermente da quello della molalità perché quella era il numero di moli in 98 grammi di solvente puro, mentre questa è il numero di moli in 100 mL di soluzione.

N.B.: M ci dà il numero corrispondente di moli se il volume finale della soluzione è 1000 mL. Ciò significa che la molarità è subito calcolabile come il rapporto tra il numero di moli ed il volume espresso in litri, ossia

$$M = \frac{n}{V(L)} = \frac{0.038746}{0.1}$$

f) Per la normalità dobbiamo innanzitutto osservare che l'acido solforico ha due protoni, per cui quando si dissocia dà luogo a due ioni H^+ e uno ione SO_4^{2-} . Immaginando che ogni molecola di H_2SO_4 liberi entrambi i protoni in soluzione, il peso equivalente sarà uguale al peso molecolare diviso due, cioè sarà 49 anziché 98. Ne segue che il numero di equivalenti sarà il doppio del numero di moli:

$$M.E. = \frac{M \cdot M}{2} \implies n_E = n \cdot 2 = 0.038746 \cdot 2 = 0.077492$$

La normalità allora sarà pari alla molarità per due:

$$N = \frac{0.077492}{0.100} = 0.77492 \implies N = M \cdot 2$$

5.3 La legge di Raoult

5.3.1 Soluzioni ideali

Supponiamo di avere due liquidi in soluzione, ad esempio alcol etilico e acqua. Diciamo che questa soluzione è *ideale* se per i due liquidi, i quali devono essere totalmente miscibili, cioè A si scioglie totalmente in B o viceversa B si scioglie totalmente in A qualunque siano le proporzioni, il ΔH di mescolamento è pari a zero.

Di norma il ΔH è diverso da zero, ma spesso si lavora con soluzioni diluite e pertanto le condizioni in cui lavoriamo sono prossime all'idealità.

I liquidi hanno la caratteristica di evaporare, ed è evidente che se evaporano avremo particelle di A e di B in fase vapore. Nelle condizioni di idealità dei gas sappiamo che ogni specie gassosa si comporta come se fosse l'unica presente nel contenitore, pertanto se sia il vapore di A che quello di B viene assimilato ad un gas ideale ed ognuno dei due si comporterà come se fosse l'unico presente. Quindi la pressione totale potrà essere calcolata come somma delle pressioni parziali dei componenti A e B:

$$P = P_A + P_B \quad (\text{Legge di Dalton})$$

Ovviamente stiamo immaginando di trovarci ad una data temperatura, cioè fissiamo una temperatura alla quale troviamo una certa pressione/tensione di vapore dovuta al componente A e un'altra dovuta al componente B e la cui somma dà la pressione totale. Se non avessimo questa soluzione, quale sarebbe la tensione di vapore di ognuna delle due specie pure?

Innanzitutto indichiamo con P_A^0 e P_B^0 le tensioni di vapore di ognuno dei due liquidi puri alla temperatura T alla quale stiamo lavorando. Quindi, fissata la temperatura, il componente A eserciterà la pressione P_A^0 se puro, mentre se è in miscela eserciterà la pressione P_A . Analogamente per il componente B.

Qual è la relazione tra P_A^0 e P_A ?

La loro relazione è data dalla *legge di Raoult*, la quale dice che la pressione parziale di un componente in soluzione ideale ad una data temperatura T è pari alla tensione di vapore di quel componente puro alla stessa temperatura, moltiplicata per la sua frazione molare:

$$P_A = \chi_A P_A^0 \quad , \quad P_B = \chi_B P_B^0 \quad \text{Legge di Raoult}$$

Poichè la frazione molare di ogni componente è sempre inferiore a 1, si ha sempre $P_A < P_A^0$. Quindi si ha un abbassamento delle tensioni di vapore delle singole specie quando le mettiamo in soluzione.

Inoltre, al variare della composizione della miscela variano anche le frazioni molari e di conseguenza varieranno P_A e P_B , ma in generale la pressione sarà sempre data dalla legge di Dalton:

$$P = \chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0$$

Ovviamente per calcolarla dovremo fissare temperatura e composizione.

Va da notare che χ_A e χ_B sono le frazioni molari in soluzione, mentre con questo metodo abbiamo calcolato la pressione del vapore. Allora quale sarà la composizione del vapore alla stessa temperatura?

Intuitivamente possiamo dire che nella fase vapore avremo più abbondanza del componente più volatile¹. Dobbiamo però quantificare.

Abbiamo supposto che la soluzione sia ideale, per cui i vapori si comporteranno idealmente, cioè come se ognuno di loro fosse l'unico ad occupare l'intero volume a disposizione.

Se trattiamo i vapori come gas ideali avremo

$$P_A V = n_A RT \quad , \quad P_B V = n_B RT$$

Sommiamo le espressioni:

$$(P_A + P_B)V = (n_A + n_B)RT$$

Dalla legge di Dalton sappiamo che la somma delle pressioni parziali è pari alla pressione totale:

$$P = P_A + P_B \implies PV = (n_A + n_B)RT$$

Questa espressione ci permette di avere informazioni sulla fase vapore. Tuttavia adesso n_A e n_B non sono le moli in soluzione, ma le moli in fase vapore.

Dividiamo entrambe le espressioni per quest'ultima:

$$\frac{P_A V}{PV} = \frac{n_A RT}{(n_A + n_B)RT} \implies \frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \equiv \chi'_A \implies P_A = P \cdot \chi'_A$$

Questa sarà la frazione molare di A in fase vapore. Un risultato analogo si ottiene per B: $P_B = P \cdot \chi'_B$.

Esplicitando P si otterrà

$$\chi'_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{\chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0} = \frac{\chi_A P_A^0}{\chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0}$$

$$\chi'_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B}{\chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0} = \frac{\chi_B P_B^0}{\chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0}$$

Questi calcoli sono necessari in quanto di norma il vapore non avrà la stessa composizione della soluzione a meno che vengano usati due liquidi con la stessa volatilità, cioè con la stessa temperatura di ebollizione.

A questo punto riscriviamo le equazioni delle frazioni molari in fase vapore dividendo numeratore e denominatore rispettivamente per P_A^0 e P_B^0 :

$$\chi'_A = \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B \frac{P_B^0}{P_A^0}} \quad , \quad \chi'_B = \frac{\chi_B}{\chi_A \frac{P_A^0}{P_B^0} + \chi_B}$$

In questo modo abbiamo delle relazioni tra frazioni molari in fase vapore e frazioni molari in soluzione.

Per definizione la somma delle frazioni molari è pari a 1, cioè $\chi_A + \chi_B = 1$. Si avranno allora tre casi:

¹La volatilità è la tendenza delle sostanze liquide o solide a passare allo stato di vapore.

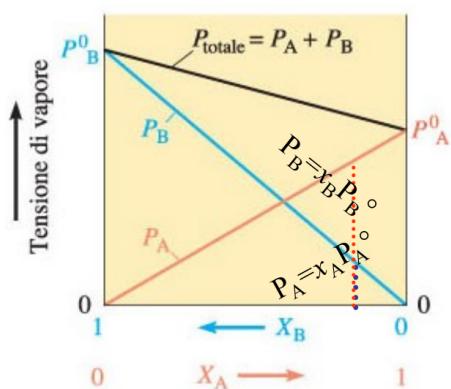
- $P_A^0 = P_B^0$, cioè i due liquidi hanno la stessa tensione di vapore. Allora dalle espressioni precedenti avremo che $\chi'_A = \chi_A$ e $\chi'_B = \chi_B$, ossia la composizione del vapore è identica a quella della soluzione, in quanto stessa tensione di vapore implica stessa volatilità;
- $P_B^0 > P_A^0$, cioè a parità di temperatura la tensione di vapore del liquido puro B è maggiore di quella del liquido puro A. Ne segue che B è più volatile e in fase vapore ne troviamo di più.

In questo caso $\frac{P_B^0}{P_A^0} > 1$, per cui $\left[\chi_A + \chi_B \frac{P_B^0}{P_A^0} \right] > 1$ e quindi $\chi'_A < \chi_A$ e in modo analogo $\chi'_B > \chi_B$, cioè essendo B più volatile la composizione del vapore sarà più ricca in B e meno in A.

- $P_A^0 > P_B^0$, cioè a parità di temperatura A è più volatile, quindi stavolta il vapore sarà più ricco nel componente A nonostante la composizione della soluzione.

Si avrà quindi $\chi'_A > \chi_A$ e $\chi'_B < \chi_B$,

Consideriamo adesso un grafico in cui, fissata la temperatura, abbiamo in ascissa la frazione molare e nelle ordinate la tensione di vapore:



Nell'origine avremo il 100% di B mentre A è assente (0%). Man mano che ci spostiamo lungo le ascisse aumenta A, fino ad arrivare al punto opposto in cui abbiamo lo 0% di B e il 100% di A. Ovviamente la frazione molare è data in numeri, quindi negli estremi una vale 1 e l'altra vale 0.

Per quanto riguarda le ordinate, nel punto in cui si ha il 100% di B avremo la tensione di vapore di B puro, cioè P_B^0 , mentre nel punto opposto in cui abbiamo solo A avremo la tensione di vapore del liquido A puro, cioè P_A^0 .

Le due linee oblique rosse e blu rappresentano tutte le possibili tensioni di vapore (pressioni parziali) di ognuno dei componenti al variare della composizione della miscela. La linea nera rappresenta la somma di tutte le possibili pressioni totali, ottenute sommando le ordinate.

Tale grafico è valido solo se la soluzione è ideale, cioè se il ΔH di mescolamento è pari a zero, ossia è valido se siamo nel campo di validità della legge di Raoult.

E se invece la soluzione non è ideale, cioè se mostra un ΔH di mescolamento diverso da zero?

Le soluzioni ideali sono rare, per cui di norma si hanno comportamenti che deviano dalla legge di Raoult.

L'obiettivo è quello di conoscere la termodinamica di queste soluzioni per poterla sfruttare per separare la soluzione nei suoi componenti. Ci è quindi utile conoscere la composizione del vapore per poterlo trattare col fine di arrivare ad una composizione diversa (separandolo dal liquido e condensandolo). Ad esempio in una soluzione di acqua e alcol non è possibile separare per distillazione acqua e alcol: si arriva ad un certo punto e poi non si riesce più. Dobbiamo capire perché.

5.3.2 Processo di solubilizzazione endotermico

Immaginiamo che il ΔH sia diverso da zero, ad esempio maggiore di zero. Ciò significa che il sistema sta assorbendo calore, ossia per potere sciogliere A e B dobbiamo riscaldare, cioè dobbiamo fornire energia altrimenti la soluzione non si forma. Ciò capita tutte le volte in cui le interazioni che verranno a formarsi tra A e B sono più deboli di quelle che esistono nei liquidi puri, ovvero le interazioni A-A e B-B (per formare una soluzione si devono separare le particelle di soluto e quelle di solvente. Separare significa rompere le interazioni che si esercitano tra i componenti puri, cioè tra le loro molecole).



In questo grafico le linee tratteggiate indicano il comportamento ideale, quelle continue descrivono il comportamento sperimentale, ottenuto misurando la tensione di vapore con varie composizioni.

Siccome le interazioni tra A e B sono più deboli, è chiaro che andranno più facilmente in fase vapore a parità di temperatura. Ne segue che per entrambe le specie avremo tensioni di vapore più alte di quelle ideali e di conseguenza sarà maggiore anche la tensione di vapore della soluzione rispetto a quella prevista dalla legge di Raoult.

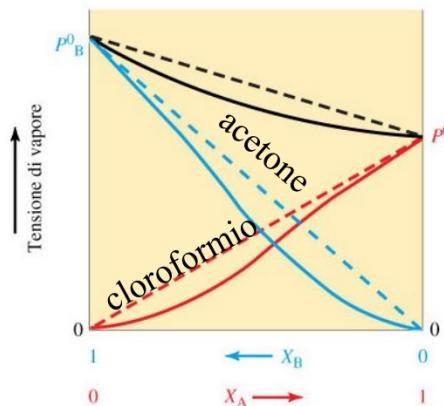
Il grafico riporta l'esempio di etere etilico $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ e acetone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$. Fra le molecole di acetone si esercita una certa interazione e analogamente succede tra le molecole di etere etilico. Tra l'altro queste sono minori delle prime, infatti la tensione di vapore dell'etere etilico puro è maggiore di quella dell'acetone puro.

Nella soluzione le molecole di etere etilico interagiscono con le molecole di acetone, e la soluzione mostra una tensione di vapore maggiore di quella ideale perché queste interazioni sono più deboli di quelle osservate nei componenti puri.

Dal grafico possiamo evincere inoltre le temperature di ebollizione perché se a parità di temperatura la tensione di vapore di B è maggiore di quella di A vorrà dire che il punto di ebollizione di B è più basso di quello di A, cioè ad una data temperatura l'etere etilico è più volatile dell'acetone, per cui contribuirà di più alla tensione di vapore totale.

5.3.3 Processo di solubilizzazione esotermico

Consideriamo ora il caso opposto, cioè una soluzione non ideale con $\Delta H < 0$. Ciò significa che il sistema libera energia, cioè la cede all'ambiente. In questi casi si ha un processo di solubilizzazione esotermico, il quale avviene nel caso opposto al precedente, cioè quando tra A e B si esercitano interazioni molto più forti di quelle che si esercitavano tra le molecole di A e tra le molecole di B nei liquidi puri. In conseguenza a ciò si avrà meno vapore e quindi meno tensione di vapore, ossia il sistema è meno volatile perché tra A e B si sono instaurate interazioni forti che devono essere rotte per far evaporare la soluzione.



Consideriamo una soluzione formata da acetone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ e cloroformio CHCl_3 .

Le tensioni di vapore del cloroformio puro è minore di quella dell'acetone puro. Ciò significa che a parità di temperatura la specie B è più volatile. Inoltre sperimentalmente si osserva che entrambi i componenti hanno tensioni di vapore minori di quelle previste dall'idealità, e quindi anche la soluzione avrà un comportamento che mostra un abbassamento della tensione di vapore.

È inoltre conveniente, essendo una reazione che sprigiona calore, allontanare quest'ultimo, in quanto raffreddando il processo di dissoluzione viene facilitato.

La reazione sarà



Il motivo è che il calore può essere sia un reagente che un prodotto. Nel caso in cui sia un prodotto, nel momento in cui lo allontaniamo la reazione ne produrrà altro, ma questo comporterà la creazione di altra soluzione. In altre parole, allontanare i prodotti significa spostare verso destra quella reazione.

5.4 Distillazione

Per distillazione si intende la tecnica utilizzata per separare due o più sostanze presenti in una miscela. Essa sfrutta la differenza dei punti di ebollizione di tali sostanze, cioè la loro differenza di volatilità.

5.4.1 Distillazione a pressione costante di soluzioni ideali

Nei tre grafici precedenti avevamo la frazione molare in ascisse e la pressione in ordinate. Consideriamo adesso un grafico avente la frazione molare in ascisse e T in ordinate:



Spesso in natura abbiamo delle soluzioni (come il petrolio) e il nostro obiettivo è separarle, ad esempio sfruttando la diversa volatilità delle sostanze che si trovano in soluzione.

Il caso più semplice è quello di una soluzione formata da una specie A e una specie B. Graficamente avremo che in basso a sinistra la frazione molare di A è 1 e quella di B è 0, viceversa in basso a destra la frazione molare di B è 1 e quella di A è 0. Nei punti intermedi avremo invece tutte le infinite composizioni della miscela possibili.

Va da notare che i grafici sono sperimentali.

T_A è la temperatura di ebollizione del componente A puro, T_B quella del componente B puro.

Dal grafico si evince che B è meno volatile di A, infatti ha una temperatura di ebollizione più alta.

La linea rossa indica le diverse temperature di ebollizione delle varie soluzioni, quindi ogni soluzione AB avente la sua specifica composizione avrà una sua particolare temperatura di ebollizione; la linea blu invece indica la temperatura di condensazione dei vapori aventi le diverse composizioni. Il motivo per cui rappresentiamo queste due linee è che se vogliamo distillare l'obiettivo è quello di raccogliere poi il distillato e farlo condensare.

Supponiamo di avere una certa composizione della soluzione (nel disegno indicata dal punto verde sulla linea rossa) e iniziamo a riscaldare. La temperatura aumenterà fino a raggiungere la temperatura di ebollizione della soluzione, per cui la soluzione bolla, cioè la tensione di vapore ha egualato la pressione atmosferica (o in generale la pressione esterna). Inoltre da questo momento in poi fin quando tutto il liquido non diventa vapore la temperatura non aumenta più. Allora si parla di *calore latente di evaporazione*.

Dato che la soluzione sta bollendo abbiamo ottenuto dei vapori. Cosa abbiamo in fase vapore?

Ci si sposta orizzontalmente verso sinistra fino a trovare la curva blu. In questo modo la temperatura di condensazione del vapore è uguale alla temperatura di ebollizione, ma la composizione cambia: se raffreddiamo il vapore troveremo una composizione diversa da quella di partenza (indicata dal punto rosa sulla curva rossa).

Se riscaldiamo la nuova soluzione, ottenuta per condensazione, avremo una nuova temperatura di ebollizione. Se condensiamo il nuovo vapore dal grafico si evince che otterremo una soluzione composta quasi del tutto da A. Infatti per successive distillazioni si è in grado di ottenere A puro come distillato e B come residuo. Quindi se la soluzione ha comportamento ideale saremo in grado di separare, per successive distillazioni, i due componenti. In particolare il più volatile sarà nella fase vapore, il quale viene poi condensato; il meno volatile sarà nella fase liquida.

È dunque possibile separare le soluzioni ideali nei loro componenti attraverso la distillazione. Il processo dovrà solo essere ripetuto perché di volta in volta i vapori saranno più ricchi nel componente più volatile.

5.4.2 Distillazione di soluzioni reali

Andiamo adesso a vedere cosa succede per soluzioni non ideali, cioè che deviano dalla legge di Raoult. Esse sono tutte quelle soluzioni per le quali le interazioni tra A e B

sono o più deboli o più forti rispetto alle interazioni A-A e B-B, ossia quando $\Delta H > 0$ o $\Delta H < 0$. Anche in questo caso si ottengono grafici sperimentali.

Consideriamo il caso in cui $\Delta H_{sol} < 0$, cioè quello in cui la reazione è esotermica e quindi la soluzione emette calore.

Dal grafico si evince che la temperatura necessaria per far bollire e distillare ogni possibile soluzione si è alzata, quindi si deve fornire più energia. Il motivo è che le interazioni che si hanno nelle molecole in soluzione risultano essere più forti di quelle presenti tra le molecole nelle specie pure.



Presata una certa composizione, la riscaldiamo fino ad arrivare al punto sulla linea rossa che indica la temperatura di ebollizione. La soluzione inizierà a bollire e la composizione del vapore sarà ottenuta spostandoci orizzontalmente a sinistra. Si evince che nel vapore la quantità di A, rispetto a quella della soluzione liquida, è aumentata.

Se A aumenta nella fase vapore significa che lo stiamo sottraendo alla fase liquida, quindi in quest'ultima avremo più B. Pertanto il vapore sta producendo A, mentre la soluzione si sta spostando a destra come composizione.

Ci sarà un punto in cui la soluzione, cioè la fase liquida, raggiungerà la composizione corrispondente al quadrato rosso nel grafico. Tale punto è comune alla linea del liquido e a quella del vapore, ossia la composizione del liquido (che si sta arricchendo in B perché stiamo facendo evaporare A) diventa uguale alle composizioni del vapore che distilleremo. A questo punto sarà inutile fare ulteriori distillazioni, perché si è arrivati alla **composizione azeotropica**, cioè si è formato un **azeotropo**, ossia una soluzione che bolle inalterata (cioè la composizione di liquido e vapore sono uguali).

Otterremo quindi l'azeotropo come residuo e A puro come distillato.

Abbiamo fatto un esempio in cui partivamo da una composizione a sinistra dell'azeotropo, adesso partiamo da una composizione a destra di questo.

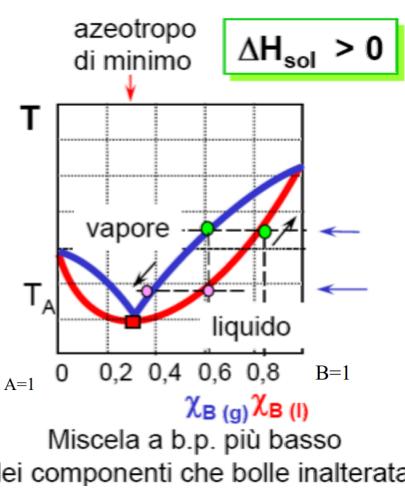
In questo caso, dopo aver portato all'ebollizione la soluzione, la composizione del vapore si otterrà spostandoci orizzontalmente verso destra, cioè il vapore sarà più ricco in B. Se però sottraiamo B dalla soluzione, quest'ultima si arricchirà in A. In altre parole avremo B nella fase vapore e una soluzione avente composizione con meno B che quindi si sposta verso sinistra.

Con successive distillazioni avremo B puro come distillato e l'azeotropo come residuo. Quindi, qualunque sia la composizione dalla quale partiamo, possiamo ottenere, a seconda se ci troviamo a sinistra o a destra dell'azeotropo, rispettivamente, A puro come distillato e l'azeotropo come residuo oppure B puro come distillato e ancora l'azeotropo come residuo, ossia si riesce a separare solo una parte di un componente e si può fino a quando non otteniamo in soluzione una composizione che è quella azeotropica, che ritroviamo nella fase vapore.

Questo è il problema per cui, ad esempio, per distillazione tra acqua e alcol non è mai possibile, pur essendo l'alcol più volatile, ottenere l'alcol "assoluto" cioè puro. Tuttavia l'alcol puro è comune in laboratorio. Come si fa?

Si distilla acqua ed alcol reiterando il processo fino a quando raggiungiamo l'azeotropo, per cui ci si deve fermare. Si prende allora questa soluzione (che non è più possibile separare nei suoi componenti) composta da tanto alcol e dalla poca acqua che non siamo riusciti a separare, e la si fa reagire con ossido di calcio. L'ossido assorbirà l'acqua residua diventando idrossido, quindi ora il problema sarà separare alcol e idrossido di calcio, che è un solido gelatinoso. Per fare ciò si adoperano altri metodi che esulano dai nostri studi.

Consideriamo adesso una soluzione con $\Delta H_{sol} > 0$, cioè il processo di dissoluzione è endotermico e bisogna dunque fornire energia altrimenti la soluzione non si forma. Ciò significa che le interazioni tra A e B sono deboli rispetto a quelle che si esercitavano nei liquidi puri e infatti tutte le possibili soluzioni avranno temperature di ebollizione più basse.



Immaginiamo di essere a destra dell'azeotropo e di avere una certa composizione. Riscaldiamo la soluzione fino a quando inizia a produrre vapore, il quale avrà una diversa composizione (più a sinistra). Condensandola troviamo una nuova soluzione, più vicina all'azeotropo.

Quindi succede il contrario del caso precedente, cioè mentre prima il vapore ci dava A puro o B puro a seconda che ci trovassimo a destra o a sinistra dell'azeotropo, ora invece sarà il vapore ad avvicinarsi alla composizione azeotropica, pertanto stavolta avremo l'azeotropo come distillato e il componente puro come residuo.

In sintesi, se ci troviamo alla destra dell'azeotropo avremo l'azeotropo come distillato e B puro come residuo, se ci troviamo alla sua sinistra otterremo l'azeotropo come distillato e A puro come residuo.

Recap: discutendo la legge di Raoult, valida per soluzioni ideali, abbiamo visto che la tensione di vapore di queste è funzione della loro composizione. Si hanno quindi dei diagrammi con frazione molare sulle ascisse e tensione di vapore sulle ordinate. Questi sono grafici validi per temperature fissate.

Ci siamo chiesti se, presa una soluzione formata da due componenti, sia possibile separare i due liquidi. Ciò è possibile solo per soluzioni ideali.

Abbiamo allora considerato dei grafici a pressione costante, con la frazione molare sulle ascisse e la temperatura sulle ordinate. Da essi si evince che qualunque sia la composizione iniziale è possibile ottenere, per successive distillazioni, i componenti puri. Viceversa per le soluzioni non ideali non è possibile ottenere entrambi i componenti del tutto puri, ma di norma si ottiene uno dei due puro mentre l'altro si ottiene con una composizione detta azeotropica.

Abbiamo affrontato il caso in cui l'entalpia di mescolamento ΔH sia positiva e il caso in cui sia negativa. Queste soluzioni sono dovute al fatto che le interazioni tra le molecole di A e quelle di B risultano essere diverse da quelle che si esercitano nelle specie pure (per diverse si intende che sono più forti o più deboli). Per entrambi i casi abbiamo poi visto cosa succede se ci troviamo a sinistra o a destra dell'azeotropo. Si trova che

distillando il vapore sarà più ricco in una componente e il residuo sarà di conseguenza più ricco nell'altra. Quest'ultimo tende ad andare verso la composizione azeotropica, in cui la miscela "non distilla più", nel senso che il vapore avrà la stessa composizione del liquido, quindi sarà inutile fare l'operazione di distillazione.

5.5 Proprietà colligative

Le proprietà colligative ci dicono che più che la concentrazione delle singole specie è importante il numero di particelle che si ha in soluzione.

5.5.1 Temperatura di ebollizione (ebullioscopia)

Finora abbiamo fatto esempi di soluzioni nelle quali tutti i componenti fossero volatili. Cosa accade se mettiamo in soluzione un dato solvente più un soluto non volatile? Esempi tipici sono zucchero e cloruro di sodio in acqua.

La legge di Raoult ci dice che la tensione di vapore della soluzione sarà uguale alle tensioni di vapore delle specie pure per le loro frazioni molari per fissate temperature:

$$P = \chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0$$

dove supponiamo che A sia il solvente e B sia il soluto.

Se per esempio B non fosse volatile, la tensione di vapore della specie B pura sarà zero, cioè $P_B^0 \approx 0$ e l'equazione di Raoult diventa

$$P = \chi_A P_A^0$$

cioè la tensione di vapore di una soluzione di un soluto non volatile è uguale alla tensione di vapore del solvente puro per la frazione molare di questo. Se quindi ad esempio abbiamo una soluzione di acqua e cloruro di sodio, dovremo calcolare la tensione di vapore dell'acqua, perché l'NaCl non contribuisce alla tensione di vapore totale.

Tuttavia per definizione qualunque frazione molare è minore di 1, quindi $\chi_A < 1$. Ne segue che $P < P_A^0$, cioè la tensione di vapore di una soluzione di un soluto non volatile sarà sempre minore della tensione di vapore del solvente alla stessa temperatura.

Ad esempio sappiamo che la temperatura di ebollizione di un liquido è la temperatura alla quale la sua tensione di vapore egualia la pressione atmosferica. Se quindi abbiamo acqua pura in riva al mare la tensione di vapore dell'acqua raggiungerà i 760 Torr (cioè la pressione atmosferica) a 100° C, se invece fossimo in montagna dove la pressione esterna è più bassa, bollirà prima. Supponiamo di essere al livello del mare. Nell'istante in cui aggiungiamo del cloruro di sodio all'acqua osserviamo un abbassamento della tensione di vapore. Ne segue che anche se adesso raggiungessimo i 100° C l'acqua non bollirà, perché a parità di temperatura la soluzione avrà una tensione di vapore più bassa di 760 Torr. Quindi l'acqua con il sale bolle a temperatura più alta.

Per definizione inoltre $\chi_A + \chi_B = 1 \implies \chi_A = 1 - \chi_B$. Possiamo allora riscrivere la legge di Raoult come

$$P = \chi_A P_A^0 = (1 - \chi_B) P_A^0 = P_A^0 - \chi_B P_A^0$$

$$\implies P = P_A^0 - \chi_B P_A^0 \implies P_A^0 - P = \chi_B P_A^0$$

$$\implies \chi_B = \frac{P_A^0 - P}{P_A^0} \implies \chi_B = \frac{\Delta P}{P_A^0}$$

dove ΔP è la variazione della tensione di vapore nel passaggio da solvente puro (P_A^0) a soluzione (P).

Il rapporto $\Delta P/P_A^0$ rappresenta una variazione relativa delle tensione di vapore del solvente e che è uguale alla frazione molare del soluto χ_B .

Possiamo usare allora entrambe le espressioni per calcolare P , sia quella con χ_A che quella con χ_B . Inoltre abbiamo che

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Abbiamo visto che le tensioni di vapore delle soluzioni sono più basse di quelle del solvente puro, e in conseguenza a ciò la temperatura di ebollizione aumenta rispetto a quella del solvente puro. Lo studio dell'aumento del punto di ebollizione di un solvente per aggiunta di un soluto prende il nome di *ebullioscopia*.

Come facciamo a calcolare il Δt_{eb} tra soluzione e solvente puro?

Si ha che Δt è pari al prodotto di una costante k_{eb} specifica del solvente moltiplicata per la molalità e per un **coefficiente di Van't Hoff** i :

$$\Delta t_{eb} = k_{eb} mi$$

Attenzione! Il coefficiente i dipende dal numero di particelle in cui si dissocia la specie messa in soluzione. Vediamo degli esempi.

- Se abbiamo del saccarosio messo in acqua, questa specie non si dissocia in alcun modo perché non è un elettrolita (cioè non è una sostanza capace di dissociarsi in ioni quando viene disiolta in acqua). Resta quindi sciolto ma come molecola. In questo caso i vale 1;
- Se mettiamo in acqua del cloruro di sodio, questo si dissocia in ioni Na^+ e Cl^- , quindi per ogni unità formula NaCl escono fuori due particelle. In questo caso i vale 2;
- Se avessimo idrossido di calcio, questo si dissocerebbe in uno ione Ca^{2+} e due ioni OH^- , quindi ogni unità formula $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dà luogo a tre particelle. In questo caso i vale 3.

In generale quindi i vale 1 per i non elettroliti e più di 1 a seconda di quale elettrolita abbiamo.

La variazione della temperatura di ebollizione non dipende dalla concentrazione della specie, ma dal numero di particelle totali che avremo in soluzione. Il Δt ebullioscopico quindi sarà

$$\Delta t_{eb} = k_{eb} \frac{b \cdot 1000}{M M_b \cdot a}$$

con a grammi di solvente e b grammi di soluto.

La costante ebullioscopica k_{eb} è tabulata. Questa può essere calcolata subito: mettiamoci nel caso di una specie che non si dissocia, quindi $i = 1$, allora sarà

$$\Delta t_{eb} = k_{eb} \cdot m \implies k_{eb} = \frac{\Delta t_{eb}}{m}$$

Quindi sperimentalmente k_{eb} è pari al Δt_{eb} di una soluzione 1 molale (come unità di misura).

Se esplicitata, k_{eb} sarà

$$k_{eb} = \frac{R \cdot T_{eb}^2 \cdot M M_{solvente}}{1000 \cdot \Delta H_{eb}^0}$$

Excursus: a che serve la pentola a pressione?

Quando cuciniamo abbiamo una soluzione. Con la pentola a pressione chiudiamo il sistema in modo tale che tutto il vapore che si genera resti dentro. In questo modo la pressione all'interno aumenta rispetto alla pressione esterna, quindi all'interno della pentola ci sarà una pressione che sarà somma della pressione atmosferica più quella che si sta realizzando all'interno. Ciò significa che la soluzione bollirà a temperatura più elevata, in quanto la tensione di vapore dovrà raggiungere valori più alti.

Ecco perché un dato cibo dentro la pentola a pressione si cucina prima, perché tale pentola ci permette di raggiungere temperature interne più elevate. Infatti una pentola comune, col coperchio appoggiato, se contiene acqua la farà bollire a 100° C, perché la pressione all'interno sarà quella esterna, in quanto se si realizza un minimo di extra-pressione il vapore esce; se invece abbiamo una pentola a pressione al suo interno ci sarà una pressione molto più elevata di quella atmosferica, cosa che permette alla soluzione di raggiungere temperature superiori ai 100° C e che ha come conseguenza una cottura più veloce.

5.5.2 Temperatura di congelamento (crioscopia)

Quando nevica per evitare incidenti si sparge sale sulla neve, la quale così facendo si scioglie.

Nei radiatori viene messo il glicole etilenico, detto liquido anti-gelo, il quale in zone non troppo fredde può essere mischiato con acqua (in quelle troppo fredde non si può mischiare perché l'acqua è l'unica specie che congelando aumenta di volume, per cui il radiatore si spaccherebbe).

In altre parole, le soluzioni avranno un punto di gelo più basso del solvente puro. Quindi ad esempio la neve col sale si scioglie perché avrà un punto di congelamento più basso dell'acqua pura che la temperatura esterna non riesce a raggiungere.

Per *temperatura di congelamento* di un liquido si intende la temperatura alla quale il liquido e il suo solido mostrano la stessa tensione di vapore. Ad esempio nell'acqua si ha il congelamento quando quel primo cristallo di ghiaccio che inizia a formarsi ha la stessa tensione di vapore dell'acqua ancora liquida. Va da notare che il primo ghiaccio che si forma per abbassamento di temperatura di soluzioni non contiene soluto, ma solo solvente. Infatti gli iceberg sono formati da ghiaccio puro pur stando nel mare. È

quindi più corretto dire che la temperatura di congelamento è la temperatura alla quale il solvente solido ed il solvente liquido mostrano la stessa tensione di vapore.

Tuttavia se aggiungiamo un soluto al solvente la tensione di vapore si abbassa. Ciò significa che mentre prima a una data temperatura di congelamento il solvente solido e il solvente liquido puro avevano la stessa tensione di vapore, adesso che abbiamo una soluzione avremo due tensioni di vapore diverse, perché quella della soluzione si è abbassata. Allora dovremo abbassare la temperatura affinché si abbassi pure la tensione di vapore del ghiaccio in modo che la sua tensione di vapore diventi uguale a quella della soluzione. Ecco perché per congelare una soluzione bisogna andar sotto la temperatura di congelamento del solvente puro.

Anche in questo caso avremo un Δt , detto *crioscopico*, che si calcola come il prodotto della costante crioscopica k_{cr} del solvente per la molalità della soluzione per il coefficiente i di Van't Hoff:

$$\Delta t_{cr} = k_{cr} mi$$

Per calcolare esplicitamente k_{cr} si usa una soluzione 1 molale:

$$k_{cr} = \frac{\Delta t_{cr}}{m}$$

ma per definizione k_{cr} è anche uguale a

$$k_{cr} = \frac{R \cdot T_{fusione}^2 \cdot MM_{solvente}}{1000 \cdot \Delta H_{fusione}^0}$$

5.5.3 Osmosi e pressione osmotica

L'osmosi

Tramite l'osmosi avvengono la maggior parte dei processi biologici nei vegetali e nel nostro organismo. Ad esempio tramite questa proprietà colligativa l'acqua viene assorbita dalle radici di un albero e arriva fino alla foglia più alta.

Essa è un effetto naturale di diluizione in cui il solvente di una soluzione più diluita (cioè meno concentrata) si sposta per diluire una soluzione più concentrata.

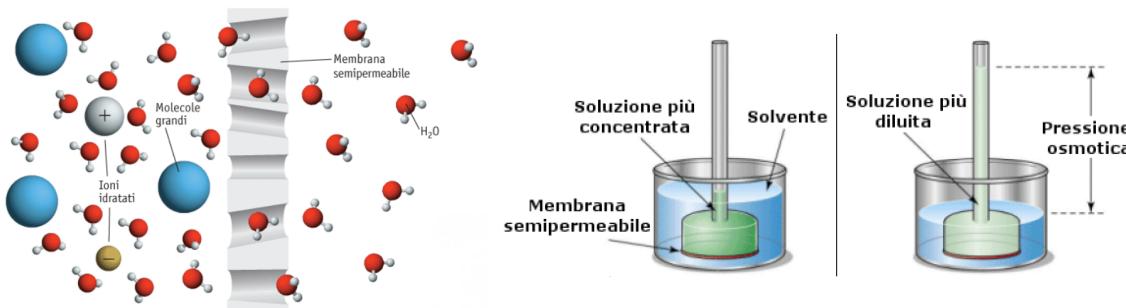
Per l'osmosi è fondamentale l'uso di membrane semi-permeabili. Esse sono membrane che permettono il passaggio di una specie chimica e non di un'altra. Si chiamano quindi membrane perché sono sistemi porosi cioè dotati di pori, semi-permeabili perché saranno permeabili per alcune specie, impermeabili per altre.

Nei nostri studi siamo maggiormente interessati alle soluzioni acquose, pertanto per noi il solvente più importante sarà sempre l'acqua. Ne segue che con membrana semi-permeabile intendiamo una membrana che consente il passaggio dell'acqua, ma non di altre sostanze. Se quindi ad esempio abbiamo una soluzione di zucchero ed acqua, vogliamo che l'acqua passi da un lato all'altro della membrana, ma non lo zucchero; se mettiamo del sale che si dissocia in Na^+ e Cl^- , vogliamo che l'acqua passi e gli ioni no. Che significa che l'acqua passa e lo ione sodio no?

Lo ione sodio è più piccolo di 1 Å, mentre un legame ossigeno-idrogeno è più lungo di 1 Å, per cui una molecola di H_2O è più voluminosa dello ione Na^+ . Perché allora questo non riesce a passare e l'acqua sì?



Gli ioni in acqua vengono circondati da molecole di H₂O, per cui lo ione non è una entità isolata in soluzioni, ma bensì si forma un aggregato molto più voluminoso dello ione stesso, sia per quello positivo che per quello negativo. Quindi lo ione non può passare perché nell'istante in cui viene solvatato diventa molto voluminoso, e siccome uno ione idratato è più voluminoso dei pori della membrana non riuscirà a passare, rimanendo confinato nella zona in cui l'abbiamo posto, mentre l'acqua sarà libera di spostarsi.



Ci si è accorti che mettendo a contatto tramite una membrana due soluzioni con concentrazioni diverse oppure una soluzione con del solvente, quello che succede nel tempo è un passaggio di solvente netto da un posto all'altro (anche se può spostarsi in entrambe le direzioni).

Immaginiamo di avere un recipiente separato in due parti con volume identico da una membrana semipermeabile. Supponiamo anche che ci sia una soluzione di H₂O e NaCl a sinistra e solo H₂O a destra, nel tempo noteremo un passaggio netto di solvente da destra verso sinistra, per cui nella soluzione avremo un aumento di volume significativo e parimenti una diminuzione del volume a destra.

Lo stesso effetto si avrebbe se a destra ci fosse, anziché solo solvente, una soluzione meno concentrata rispetto quella a sinistra.

Se il volume aumenta, sulla membrana si eserciterà una pressione (mentre prima, essendo i due volumi identici, le pressioni esercitate sui due lati erano identiche e quindi la pressione totale era nulla) che porta la membrana a flettersi.

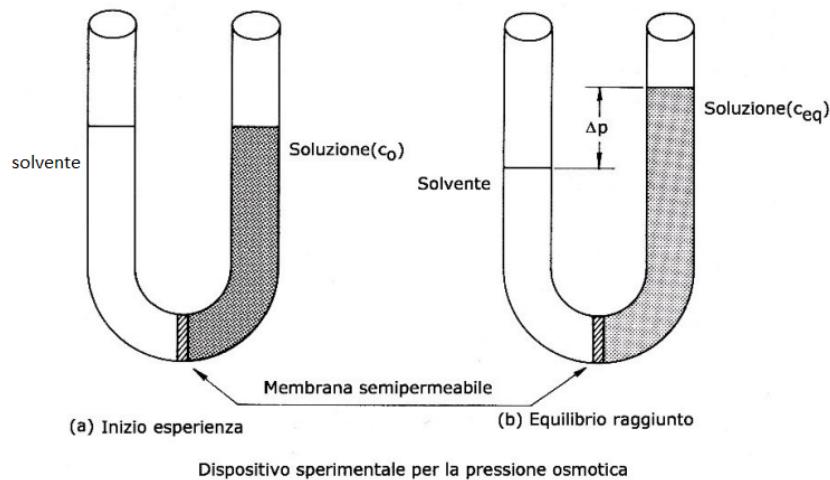
Pressione osmotica

Abbiamo visto che quando mettiamo a contatto una soluzione con un solvente tramite una membrana, il solvente tende ad andare nella soluzione. C'è quindi una tendenza a

diluire quest'ultima, che è la forza motrice dell'osmosi: tutte le volte che mettiamo due soluzioni a contatto, la più diluita vedrà il suo solvente spostarsi verso la soluzione più concentrata, tendendo ad egualizzare le concentrazioni laddove è possibile.

È chiaro quindi che si può applicare una pressione esterna per bloccare il fenomeno.

Si definisce allora *pressione osmotica* la pressione minima necessaria da applicare affinché l'osmosi non avvenga.



Un esempio classico è quello di un tubo a forma di U in cui è posta una membrana semipermeabile. Si riempie un braccio con solvente e l'altro con una soluzione di una data concentrazione (se avessimo avuto due soluzioni con concentrazioni diverse il discorso non sarebbe cambiato) in modo da avere volumi uguali. Ci si accorge, dopo che è passato un po' di tempo, che i volumi non sono più uguali: il livello del solvente è più basso, quindi una parte di questo si è spostato nell'altro braccio.

Il dislivello che si forma tra i due volumi esercita una pressione sulla membrana, la quale se flessibile si flette (se è un setto poroso non si flette, se è una membrana si). Il risultato che si ottiene è una diluizione della soluzione.

È chiaro che nell'istante in cui la membrana si flette perché si esercita una pressione, ci sarà una sorta di ostacolo per le molecole che cercano di passare dal solvente alla soluzione dato proprio dalla pressione che si oppone a questo movimento. Quindi il fenomeno dell'osmosi non va all'infinito, cioè non tutto il solvente va nella soluzione: ne passa tanto fino a quando la pressione ΔP non ne impedisce il passaggio ulteriore. A questo punto si raggiunge l'equilibrio.

La pressione ΔP esercitata dal dislivello è quella che chiamiamo pressione osmotica.

A seconda delle concentrazioni abbiamo:

- Soluzione isotonica: la soluzione ha la stessa concentrazione dell'altra con cui è a contatto;
- Soluzione ipertonica: la soluzione è più concentrata rispetto a quella con cui è a contatto;
- Soluzione ipotonica: la soluzione è meno concentrata rispetto a quella con cui è a contatto.

ES. I globuli rossi

La membrana esterna di un globulo rosso è una membrana semi-permeabile che scambia ioni e acqua con i liquidi delle cellule. Se si trova immerso in una soluzione avente la stessa concentrazione dei suoi liquidi interni, pressione interna ed esterna sono uguali, per cui le soluzioni sono isotoniche e il globulo rosso ha la classica forma. Infatti quando si fa una flebo il contenuto deve avere una pressione osmotica analoga a quella del sangue.

Se invece la soluzione esterna è ipotonica, cioè povera di sali minerali, allora la soluzione interna sarà più concentrata. Da fuori allora l'acqua attraverserà la membrana del globulo, entrerà dentro e lo farà gonfiare potendo perfino farlo scoppiare (in questo caso si parla di emolisi).

Se invece la soluzione in cui è immerso è ipertonica, i liquidi al suo interno usciranno per diluire la soluzione esterna, facendo rinsecchire o persino implodere il globulo. Ciò può avvenire con un'alimentazione ricca di sale.

Ne segue che quando abbiamo la pressione alta c'è una soluzione ipertonica, quando abbiamo la pressione bassa una soluzione ipotonica.

Ecco perché non possiamo bere né l'acqua di mare né l'acqua distillata.



Calcoliamo adesso la pressione osmotica. Si parte dalla legge dei gas, $PV = nRT^2$. Nel caso particolare della pressione osmotica sarà

$$\Pi V = nRT$$

Se dividiamo entrambi i membri per V , al secondo membro avremo n/V , che rappresenta la molarità (qui chiamata concentrazione c):

$$\Pi = cRTi$$

Per quale motivo fisico l'acqua tende a diluire le sostanze più concentrate?

Abbiamo visto che l'acqua può attraversare, attraverso i pori, la membrana in entrambe le direzioni.

Consideriamo il caso della soluzione a sinistra e del solvente a destra. Da un punto di vista statistico a sinistra ci sono due eventi: se abbiamo messo esattamente lo stesso volume di solvente da un lato e di soluzione dall'altro, a sinistra avremo meno molecole di acqua perché a parità di volume una parte di questo sarà occupato dagli ioni. Questi ultimi inoltre sono diventati voluminosi e non riescono a passare, ma alcuni di questi insistono lo stesso sul poro della membrana e lo "otturano" parzialmente. Quindi mentre

² V è il volume del solvente, che per una soluzione diluita coincide col volume della soluzione stessa.
 n è il numero di moli di soluto

dal lato del solvente il 100% dei pori è a disposizione delle molecole di H₂O, dal lato della soluzione no perché alcuni sono resi non disponibili per le molecole di acqua a sinistra.

Ne segue che, seppure l'acqua attraversi la membrana da entrambi i lati, il passaggio netto non è uguale a zero, cioè passano maggiormente molecole da destra verso sinistra, per cui a un certo punto avremo un accumulo di solvente da un lato fin quando la membrana si fletterà a tal punto da non permettere più un passaggio tale da far modificare il volume delle due soluzioni. L'equilibrio sarà comunque dinamico: le particelle passano ma non abbastanza da far cambiare volume.

5.5.4 In sintesi: proprietà colligative

1. Tensione di vapore
2. Innalzamento ebulioscopico
3. Abbassamento crioscopico
4. Pressione osmotica

Sono dette colligative perché non dipendono solo dalla concentrazione, ma dal numero di particelle che si ha in soluzione. Tale dipendenza è rappresentata dal coefficiente *i* di Van't Hoff, pari al numero di ioni in cui gli elettroliti si dissociano. Un **elettrolita** è una specie chimica che in soluzione si dissocia generando ioni.

Ma chi ci garantisce che ciò che mettiamo in soluzione si dissoci totalmente?

Per gli *elettroliti forti* è ragionevole fare quest'assunzione, ma ci sono specie dette *elettroliti deboli* per cui non è così. L'aggettivo forte sta per "totalmente dissociato", mentre debole sta per "parzialmente dissociato".

Quando abbiamo a che fare con elettroliti deboli (es. l'acido acetico) si parla di *grado di dissociazione* α , che è definito come il rapporto tra la quantità dissociata e quella iniziale:

$$\alpha = \frac{n_{dissociate}}{n_{iniziali}}$$

Chiaramente per gli elettroliti forti $\alpha = 1$, ossia il numero di molecole dissociate è uguale al numero di molecole iniziali.

Il coefficiente di Van't Hoff va allora corretto così:

$$i = [1 + (\gamma - 1)\alpha]$$

dove γ è il numero di particelle ottenute per effetto della dissociazione per unità formula (es. per NaCl $\gamma = 2$).

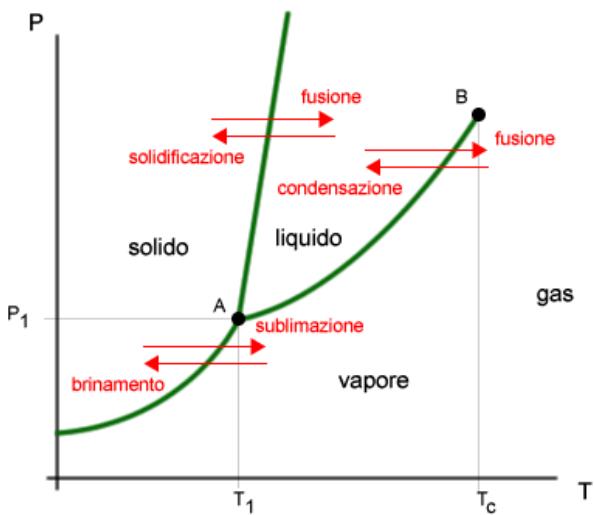
Composto	<i>i</i> per soluzioni 1.00 M	<i>i</i> per soluzioni 0.100 M
Non elettroliti	1.00 (ideale)	1.00 (ideale)
Saccarosio, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1.00	1.00
Se in soluzione ci sono 2 ioni per unità formula	2.00 (ideale)	2.00 (ideale)
KBr	1.77	1.88
NaCl	1.83	1.87
Se in soluzione ci sono 3 ioni per unità formula	3.00(ideale)	3.00(ideale)
K ₂ CO ₃	2.39	2.45
K ₂ CrO ₄	1.95	2.39
Se in soluzione ci sono 4 ioni per unità formula	4.00 (ideale)	4.00 (ideale)
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	2.85

Sperimentalmente si nota che i valori di *i* si discostano meno dall'idealità quando la soluzione è meno concentrata, cioè più diluita. Va da notare che una soluzione si può considerare ideale se è 10⁻² molare o più diluita, cioè la concentrazione massima è 0.01 *M*.

5.6 Diagramma di stato o fase

Un diagramma di fase (o diagramma di stato) è un particolare diagramma cartesiano sperimentale riferito ad una sostanza pura o ad una miscela, che rappresenta lo stato del sistema termodinamico in esame al variare di due o più coordinate termodinamiche (temperatura, pressione, volume, composizione chimica (frazione molare)).

5.6.1 Diagramma di fase per singole specie chimiche



Tale grafico è inerente ad una singola specie chimica. Esso ha la temperatura sulle ascisse e la pressione sulle ordinate. Siccome non riguarda una soluzione non avremo una frazione molare. In esso troviamo le fasi e la loro esistenza, cioè le **regioni di esistenza** (che corrispondono a coppie di valori di temperatura e pressione) che permettono l'esistenza di tale fase.

Lungo le linee abbiamo coesistenza di due fasi. Laddove sono presenti più di una fase insieme si parla di equilibrio eterogeneo, il quale resta in equilibrio quando non varia il numero di fasi coesistenti in esso.

Il punto di intersezione delle linee di coesistenza è detto **punto triplo**, in cui si ha la coesistenza di tutte e tre le fasi.

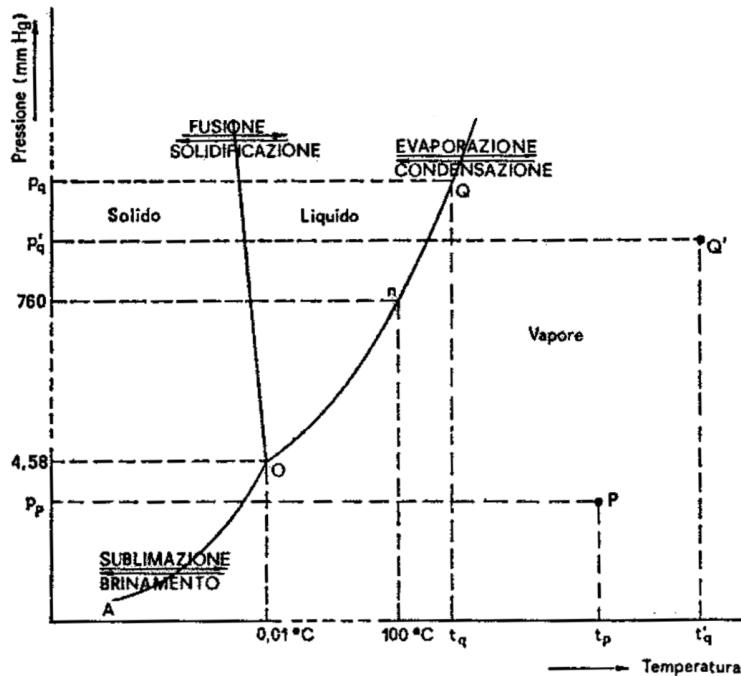
In che modo possiamo muoverci lungo tale diagramma (il che corrisponde a variare pressione e temperatura), pur mantenendo lo stesso stato di partenza?

- Se ci troviamo in una delle cosiddette regioni di esistenza, ad esempio quella dello stato solido, possiamo variare indipendentemente pressione e temperatura entro un certo limite restando nel medesimo stato. Poiché le due variabili sono indipendenti, si dice che tali regioni sono *bi-varianti*;
- Se invece ci troviamo sulle linee non possiamo variare pressione e temperatura indipendentemente l'una dall'altra: la variazione di una delle due determinerà automaticamente la variazione dell'altra, altrimenti la coesistenza di due fasi non verrà preservata. Quindi lungo le linee una delle due variabili è indipendente mentre l'altra è dipendente, per cui esse sono dette *mono-varianti*;

- Se infine ci troviamo sul punto triplo non possiamo variare né la pressione né la temperatura, altrimenti perderemmo la coesistenza dei tre stati e quindi l'equilibrio eterogeneo. Per questo motivo esso è detto *zero-variante*.

Diagramma di stato dell'acqua

Consideriamo il diagramma³ di stato dell'acqua:



Abbiamo detto che esso è un diagramma sperimentale. Come si fanno le misure? Immaginiamo di avere un cilindro munito di pistone in cui è preventivamente fatto il vuoto e dentro di esso mettiamo dell'acqua. Il sistema è tale da permetterci di misurare la temperatura interna e la tensione di vapore.

Per realizzare il diagramma si realizzano due esperimenti diversi. In un primo esperimento variamo la temperatura (si parte da basse temperature) e andiamo a misurare la tensione di vapore dell'acqua corrispondente. Partendo da temperature basse (-60 °C), forniamo calore in piccole quantità ed aspettiamo che si raggiunga equilibrio per misurare temperatura e pressione, fino ad arrivare a 0 °C (punto in cui iniziamo ad avere acqua) e così tracciamo la linea in basso a sinistra. In queste condizioni il ghiaccio passerà allo stato di vapore, per cui stiamo studiando l'equilibrio ghiaccio vapore. Aumentando ancora la temperatura (arrivando fino a 374,1 °C che è la temperatura critica) tracciamo la linea di destra. In questo caso studieremo l'equilibrio liquido-vapore.

Nel secondo esperimento invece variamo la pressione attraverso il pistone e andiamo a misurare la temperatura di fusione del ghiaccio corrispondente. In questo modo tracciamo la linea in alto, in quanto studiamo l'equilibrio liquido-solido. In particolare ci si accorge che man mano che aumentiamo la pressione (partiamo da 1 atm e arriviamo anche fino a 2030 atm) il ghiaccio fonde a temperature via via più basse.

³L'asse delle pressioni del diagramma presenta delle parti tratteggiate perché il diagramma non è in scala; infatti non è possibile riportare con chiarezza in una scala tutti i valori di pressione che vanno da centomillesimi di atmosfera a migliaia di atmosfere. Analogamente per l'asse delle temperature.

Riportando le misure su un grafico otteniamo il diagramma di sopra.

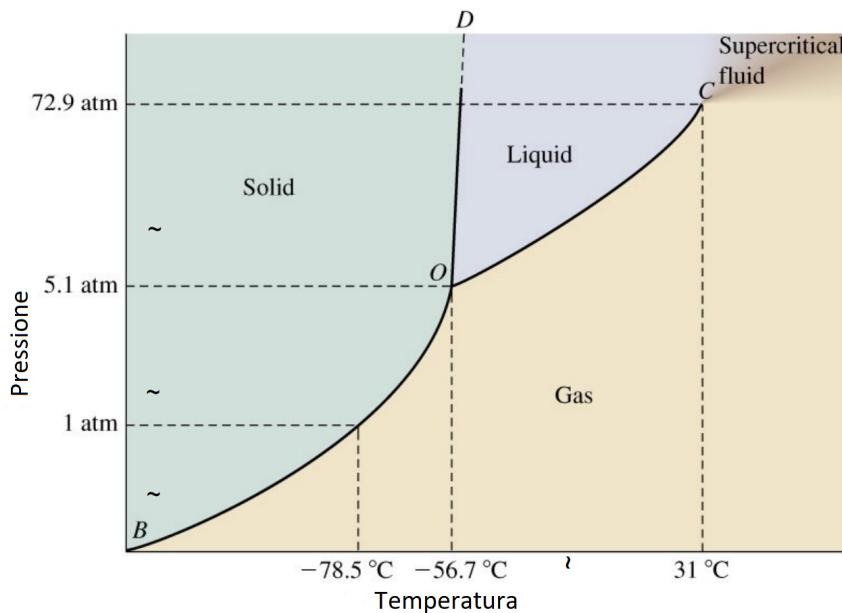
L'acqua è l'unica sostanza che, al diminuire della temperatura, aumenta in volume. Ciò nel diagramma si traduce con una pendenza negativa della linea che separa solido e liquido. Tutti gli altri diagrammi infatti hanno tale linea con pendenza positiva.

Nei fatti a circa 4° C l'acqua ha la sua massima densità. Il motivo è che quando l'acqua viene raffreddata vengono favoriti i legami a idrogeno. Si realizza quindi un sistema esteso di interazioni e per mantenerle l'acqua aumenta di volume.

Il punto triplo dell'acqua si ha a 0.01° C, temperatura alla quale l'acqua esercita una tensione di vapore di 4.58 Torr. In queste condizioni si ha coesistenza di acqua solida, liquida e vaporea.

Diagramma di stato per CO₂

Vediamo ora un esempio in cui il confine di fase tra solido e liquido ha pendenza positiva: il diagramma di stato dell'anidride carbonica. Esso si ottiene con lo stesso metodo sperimentale sopra descritto.



L'anidride carbonica solidifica facilmente, e infatti si ha una pendenza ripida, stavolta però sarà positiva.

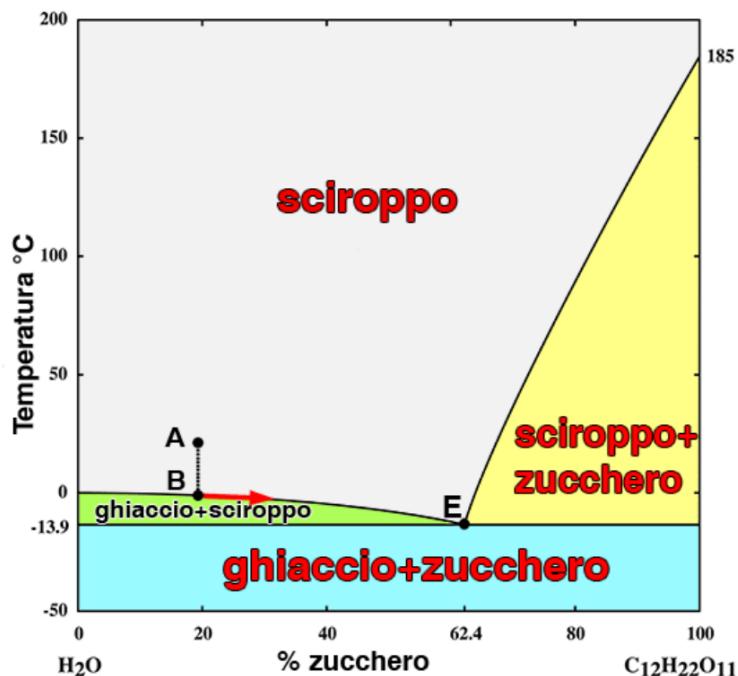
Il punto triplo si trova a -56.7° C e 5.1 atm.

5.6.2 Diagramma di fase per soluzioni

Diagramma di fase della granita

Avendo due componenti ricompare la frazione molare, perché possiamo avere infinite soluzioni al variare della composizione, quindi avremo la percentuale dei componenti in ascisse e la temperatura in ordinate.

Immaginiamo di avere una soluzione di acqua e il 20% di zucchero (saccarosio) in massa. Partiamo dal punto A, che mostra questa composizione alla temperatura di 20° C:



Raffreddiamo lentamente, in modo da avere una successione di stati di equilibrio, fino a raggiungere gli 0° C. Se fosse stata acqua pura avremmo già del ghiaccio, ma non essendola questo non si forma. Abbassando ulteriormente la temperatura iniziano a formarsi i primi cristalli di ghiaccio (non di soluzione ghiacciata!), cioè si sta separando un po' di solvente che diventa solido.

Dato che stiamo togliendo solvente, la soluzione si sta concentrando, per cui per poter continuare ad avere la solidificazione dobbiamo continuare ad abbassare la temperatura, perché a una soluzione più concentrata corrisponde una temperatura di congelamento più bassa.

La concentrazione aumenta e il punto di congelamento diminuisce fino al raggiungimento del punto E, che è detto **punto eutettico**: in tale punto la composizione del solido che si forma è uguale a quella della soluzione da cui si separa. Tale composizione è detta *eutettica* e arrivati a questo punto si inizia a formare il primo cristallo solido di soluzione, ossia iniziano a ghiacciare insieme acqua e zucchero.

In questo caso particolare abbiamo una temperatura eutettica di -13.9° C e una composizione eutettica fatta al 62.4% di zucchero. Per temperature più basse di quella eutettica troviamo la soluzione che ghiaccia, cioè ghiaccio e zucchero insieme come solido.

Prima del punto eutettico e sopra la temperatura eutettica troveremo ghiaccio e sciropo, cioè ghiaccio più acqua e zucchero liquidi insieme.

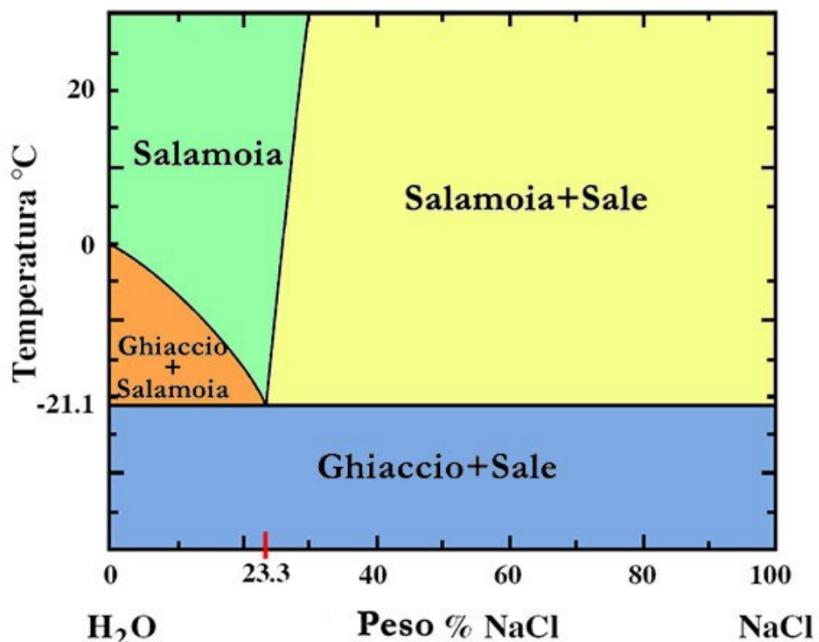
Se invece la concentrazione iniziale è più a destra di quella eutettica, avremo sciropo più zucchero. Ciò significa che abbiamo usato così tanto zucchero che non si è sciolto, pertanto avremo una parte liquida formata da acqua e zucchero sciolto più una parte solida formata dallo zucchero che non si è sciolto e che è detto *corpo di fondo*, cioè la parte di zucchero che non è solubilizzata e va nel fondo del recipiente. In questo caso allora si parla di **soluzione satura**, cioè una soluzione che ha sciolto la quantità massima di soluto possibile.

Le regioni di esistenza allora sono:

- Sciroppo: acqua + zucchero liquidi;
- Sciroppo più zucchero: acqua + zucchero liquidi e zucchero solido, non sciolto;
- Ghiaccio più zucchero: ghiaccio + zucchero solidi insieme;
- Ghiaccio più sciroppo: ghiaccio solido puro e acqua + zucchero liquidi.

Questo diagramma ci permette di capire quali condizioni attuare per avere una certa composizione della soluzione.

Diagramma di fase della salamoia



La salamoia è una soluzione di acqua e sale.

Le regioni di esistenza sono:

- Salamoia: acqua + sale liquidi (qui ci teniamo gli alimenti);
- Ghiaccio più salamoia: acqua + sale liquidi e ghiaccio puro. Si ottiene abbassando la temperatura.
- Salamoia più sale: acqua + sale liquidi e sale solido. Trovarsi in questa regione significa aver esagerato col sale, per cui nell'acqua che avevamo a disposizione non si riesce a sciogliere tutto il sale. Pertanto la soluzione avrà un corpo di fondo, formato dal sale solido.
- Ghiaccio più sale: ghiaccio + sale solidi insieme

La composizione eutettica per la salamoia viene raggiunta a -21.1°C con una concentrazione del 23.3% di NaCl. Abbassando ulteriormente la temperatura inizieremo ad avere il solido composto da ghiaccio e sale.

5.7 Solubilità

Si definisce *solubilità* la massima quantità di soluto che può essere disiolta in una data quantità di solvente. È quindi la concentrazione di una soluzione satura. Ci concentreremo sul caso di gas disolti in liquidi.

5.7.1 La legge di Henry

Tale legge regola la solubilità dei gas nei liquidi.

La solubilità si misura in moli su litro ed aumenta all'aumentare della pressione del gas esercitata sul liquido.



C'è però un limite di solubilità (chiamato spesso prodotto di solubilità) oltre al quale, nelle condizioni in cui ci troviamo, non è possibile fare assorbire ulteriore gas alla soluzione. L'equazione di tale legge è:

$$S = k_H P$$

k_H è la costante di Henry, la quale è espressa dall'equazione di Van't Hoff:

$$k_H = k_{298\text{ K}} e^{\left[\frac{\Delta H_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]}$$

dove

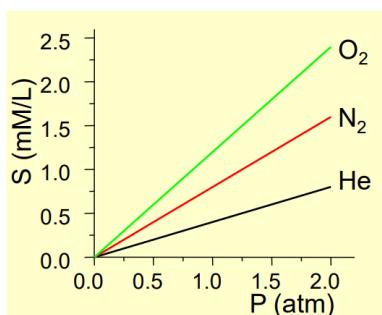
$k_{298\text{ K}}$ è la costante di equilibrio del processo di solibilizzazione;

ΔH_{diss} è l'entalpia molare di solibilizzazione delle molecole di gas nel liquido (in J/mol);

R è la costante dei gas ideali;

T è la temperatura assoluta espressa in Kelvin.

Da tale relazione deduciamo che la temperatura è determinante per la solubilità, in particolare i gas si sciogliono meglio a temperature più basse. Se invece riscaldiamo, il gas tende a essere eliminato dalle soluzioni già sature di quel gas.



Il grafico riporta la solubilità dei gas in acqua al variare della pressione. Notiamo che c'è una marcata diversa solubilità al variare dei gas: l'elio si scioglie poco, l'azoto mediamente e l'ossigeno tanto.

Ad esempio i sub hanno delle bombole che possono essere riempite con aria ad elevata pressione, cioè riempite con azoto all'80% e ossigeno al 20% circa. L'ossigeno viene consumato con la respirazione, l'azoto no. Quest'ultimo è un gas inerte, cioè reagisce poco, ma si scioglie nel sangue.

Dato il considerevole quantitativo di azoto presente, i subacquei devono seguire un processo di decompressione, ovvero risalire gradualmente a seconda della profondità raggiunta. Ciò si fa perché, nonostante l'azoto sia entrato in soluzione, esso non viene consumato e, se rilasciato rapidamente durante la risalita in cui la pressione diminuisce, può formare delle bolle che, raggiungendo il cervello, causano un'embolia. In questi casi serve una camera iperbarica per portare velocemente la pressione a condizioni tali che l'azoto si disciolga nel sangue per farlo liberare lentamente.

Oggi si usano miscele di elio e ossigeno, perché l'elio si scioglie molto meno nel sangue e quindi è necessario un tempo di decompressione minore.

Excusus: come si preparano le bevande gassate?

Si prepara la bevanda normalmente, senza essere gassata. Dopodiché si mette nella bottiglia e si aggiunge anidride carbonica con pressioni elevate di 8-10 atm. Quest'ultima riesce a penetrare nella fase liquida e a sciogliersi in una certa percentuale, in funzione della temperatura (ad una data temperatura se ne scioglieranno un certo numero di grammi per litro).

Per quanto attiene ai gas, più freddo è il liquido e maggiore è il gas che riesce a sciogliersi. Infatti, se riscaldiamo una bevanda gassosa perdiamo l'effervescenza.

Le bottiglie, mantenute sotto elevata pressione di gas, mantengono l'effervescenza quando vengono chiuse.

Questo processo avviene sia con l'anidride carbonica che con l'ossigeno: per l'anidride carbonica ciò avviene perché essa all'interno ha legami polari; nel caso dell'ossigeno, che è una molecola formalmente apolare, esso interagisce con gli idrogeni dell'acqua perché questi sono carichi positivamente, generando una sorta di carica indotta sull'ossigeno quando questo si scioglie in acqua, ossia delle cariche possono pre-esistere oppure possono venire indotte quando si mescolano queste sostanze in acqua, e questo fa sì che ci sia una piccola solubilità. Diciamo piccola perché appena apriamo la bottiglia, l'effervescenza diminuisce e il gas tende a liberarsi. Per cui è la pressione elevata dei gas dentro la bottiglia che permette il loro dissolvimento nel liquido, altrimenti in generale l'ossigeno che si scioglie in acqua è pochissimo, sebbene sia sufficiente a far respirare i pesci in acqua.

Quindi, ricapitolando, i gas si sciogliono nei liquidi. La loro solubilità è data dalla legge di Henry, la quale dice che la solubilità è direttamente proporzionale alla pressione esercitata dal gas. Inoltre la costante di proporzionalità contiene la temperatura e ci si accorge che al diminuire di quest'ultima la solubilità aumenta, al contrario di molti solidi in acqua che sono più solubili all'aumentare della temperatura.

5.8 Forze intermolecolari

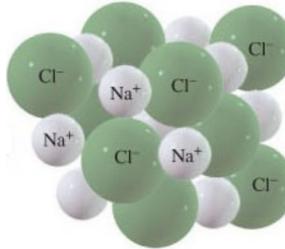
Facciamo ora un riassunto delle forze coinvolte nei processi di dissoluzione.

Le forze intermolecolari sono attrazioni intermolecolari che si esercitano tra atomi, molecole o ioni. Parleremo di ioni quando avremo a che fare con elettroliti, mentre parleremo di molecole quando avremo soluzioni di non elettroliti, ad esempio acqua e saccarosio. Infine parleremo di atomi quando avremo a che fare con soluzioni di specie atomiche.

5.8.1 Forze ione-ione

Sono le interazioni più forti. Si esercitano tra ioni di carica opposta e tale forza è la forza di Coulomb:

$$F \propto \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$



5.8.2 Forze ione-dipolo

L'acqua è una molecola dipolare, cioè ha un forte momento di dipolo. Pertanto sono queste le forze in gioco nei processi di dissoluzione degli elettroliti o di solidi ionici. La forza cioè sarà proporzionale al prodotto della carica del singolo ione per il momento di dipolo della molecola in questione, come ad esempio l'acqua:

$$F \propto \frac{q \cdot \mu}{d^2}$$



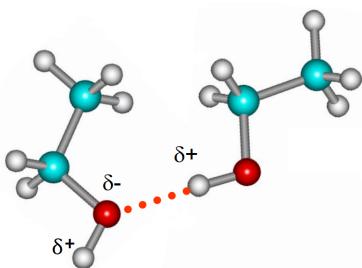
5.8.3 Forze dipolo-dipolo

Abbiamo visto il legame ad idrogeno. Più in generale le forze che si esercitano tra molecole che possiedono momenti di dipolo permanenti sono forze date dal prodotto dei momenti di dipolo diviso la distanza al cubo:

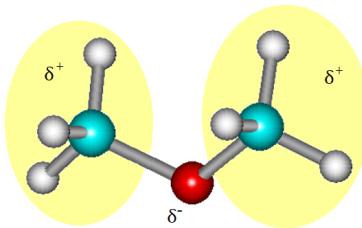
$$F \propto \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{d^3}$$

Tali forze si hanno sia se le molecole dotate di momento di dipolo sono uguali sia se sono diverse, come nel caso di acqua e metanolo CH₃OH. In questo caso l'idrogeno

legato all'ossigeno del metanolo interagisce con l'ossigeno di una molecola d'acqua. Non interagiscono gli altri tre perché il legame carbonio-idrogeno è poco polare a differenza di quello carbonio-ossigeno. Infatti la carica di questo legame è fortemente spostata verso l'ossigeno, quindi solo l'idrogeno legato all'ossigeno può interagire con l'ossigeno di una molecola d'acqua (grazie alla forte carica parziale positiva sull'idrogeno), e può quindi formare un legame ad idrogeno con l'ossigeno dell'acqua.

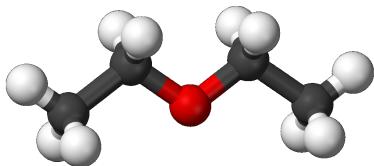


Un altro esempio sono due molecole di alcol etilico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Anche qui i legami carbonio-idrogeno sono debolmente polari, mentre il legame carbonio-ossigeno è polare. Ecco quindi che l'idrogeno del gruppo OH di una molecola interagirà con l'ossigeno del gruppo OH di un'altra molecola, instaurando un legame.



L'etere dimetilico (CH_3OCH_3) è un'altra molecola che può formare legami polari coinvolti in interazioni ad idrogeno. In questa molecola, l'ossigeno ha una parziale carica negativa perché i gruppi metilici CH_3 risultano positivizzati dall'elettronegatività dell'ossigeno che porta questo ad attirare su di sé carica negativa che sottrae a tali gruppi. In questa molecola il momento di dipolo è ancora più basso perché fondamentalmente abbiamo interazioni carbonio-ossigeno.

I legami a idrogeno sono inoltre responsabili dell'alto punto di ebollizione di alcune specie.



Se infine consideriamo l'etere dietilico $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, questa molecola ha un momento maggiore e un punto di fusione maggiore di quelli dell'etere dimetilico. Ciò avviene perché i legami a idrogeno non sono l'unica interazione debole che determina momenti di dipolo e punti di ebollizione. Nel caso particolare, fra le catene laterali possono esercitarsi alcuni tipi di interazioni dette di *Van der Waals*.

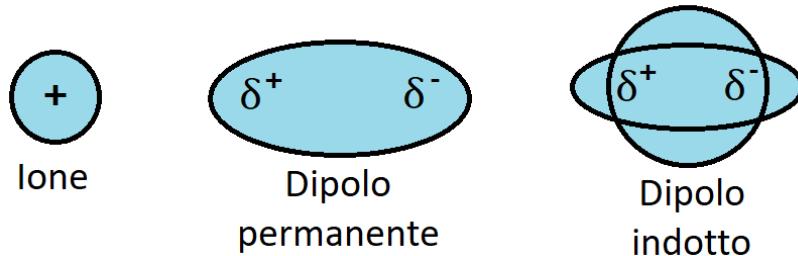
Quindi quando si cerca di portare ad ebollizione un composto, la massa del composto ha un ruolo importante, ma non bisogna sottovalutare l'importanza delle interazioni da rompere fra le singole molecole (A-A se è una specie chimica, A-B se è una soluzione di A e B), qualora si instaurino.

5.8.4 Forze ione-dipolo indotto o dipolo-dipolo indotto

Alcune molecole non hanno un momento di dipolo permanente a causa della distribuzione uniforme delle cariche elettriche all'interno della molecola. Tuttavia, quando queste molecole vengono avvicinate a una specie carica, come ad esempio un ione o

una molecola polarizzata, si può generare un momento di dipolo indotto nella molecola. Quello che succede è che la nube elettronica viene distorta, generando una separazione di cariche.

Sotto forma di simboli avremo



Ci sono infine anche delle **forze dipolo indotto-dipolo indotto** che prendono il nome di *Forze di London o di dispersione*.

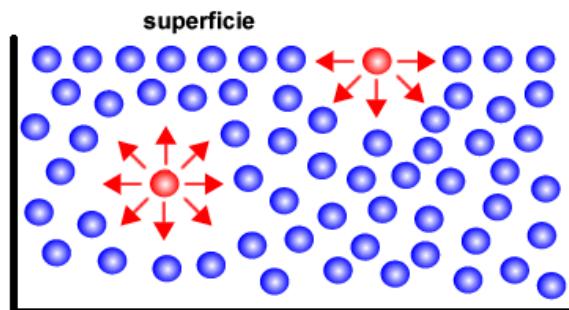
In tutto questi casi le forze esercitate hanno l'andamento di $1/d^6$.

5.8.5 La viscosità

Le interazioni di Van der Waals e le interazioni ad idrogeno sono due classi di forze intermolecolari che determinano la viscosità di un liquido, ovvero la sua resistenza al flusso (come attrito interno). La viscosità non è da confondere con la densità del liquido, che invece è una proprietà intrinseca della materia.

Le interazioni ad idrogeno sono relativamente deboli e possono essere facilmente rotte, ad esempio riscaldando il liquido. Quando ciò avviene, anche le interazioni di Van der Waals vengono meno, poiché dipendono in gran parte dalla distanza tra le molecole. Di conseguenza, la viscosità del liquido diminuisce all'aumentare della temperatura, poiché le forze che determinano la resistenza al flusso sono meno efficaci. Questo è uno dei motivi per cui i liquidi diventano più fluidi a temperature elevate, come ad esempio l'olio da cucina quando lo si scalda sulla stufa.

5.9 Tensione superficiale

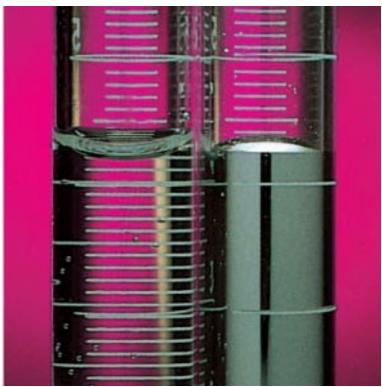


Consideriamo una generica particella all'interno di un liquido. Essa è sottoposta a varie interazioni in tutte le direzioni, che sono omogenee.

Consideriamo ora una particella che si trova sulla superficie (la superficie in gergo tecnico si chiama *pelo libero del liquido* oppure *interfaccia*). Su di essa si esercitano varie interazioni dovute alle particelle circostanti nella parte interna del liquido, ma altre interazioni mancano, quindi l'entità di interazione su questa particella non sarà la stessa di quella interna.

Se le interazioni che agiscono sulla particella sono attrattive, la particella sulla superficie tenderà ad assumere la forma di una goccia. Dunque, queste interazioni sono responsabili della forma delle superfici dei liquidi.

La tensione superficiale rappresenta il lavoro necessario per aumentare la superficie di un liquido ed è solitamente misurata in N/m oppure in erg per centimetro quadrato $erg/cm^2 (= 0.001N/m)$. Se usiamo quest'ultima unità di misura, essa rappresenterà il lavoro necessario per aumentare la superficie di un liquido di un centimetro quadrato. Attenzione! La temperatura ha un ruolo determinante nel modificare l'entità delle interazioni e quindi la tensione superficiale. Pertanto, è importante specificare la temperatura a cui è stata effettuata la misurazione della tensione superficiale.



Abbiamo visto che nei matracci si forma un menisco. Questi matracci sono dotati di tacche di 0.1 mL che rappresentano la risoluzione massima. In realtà attraverso le pipette il volume di una tacca può essere diviso in due gocce da 0.05 mL.

Per determinare il volume di liquido nel matraccio, si legge il valore del menisco inferiore, il quale coincide con la superficie del liquido. È importante leggere il valore della tacca in corrispondenza del centro del menisco, dove la curvatura è meno accentuata.

La forma del menisco dipende dalla tensione superficiale del liquido e dalla sua adesione alle pareti del recipiente. Nel caso dell'acqua, la sua tensione superficiale è maggiore dell'adesione alle pareti del recipiente, per cui il menisco risulta concavo. Viceversa, nel caso del mercurio, la tensione superficiale è minore dell'adesione alle pareti del recipiente, per cui il menisco risulta convesso.

Quindi la sfericità delle gocce d'acqua dipende dalle interazioni dei legami ad idrogeno. A questo punto possiamo separare le superfici in due grandi categorie:

- Superfici idrofobiche
- Superfici idrofile

Una superficie idrofobica è una superficie che si bagna poco (respinge l'acqua), perché la sua composizione non interagisce con le molecole dell'acqua. Questo comporta un contatto minimo tra la superficie e l'acqua, che può essere misurato attraverso l'angolo di contatto. In pratica, una goccia d'acqua su una superficie idrofobica mantiene la sua forma sferica.

Al contrario, in una superficie idrofila, l'angolo di contatto è minore di 90 gradi (soltanto qualche grado), il che significa che l'acqua si diffonde sulla superficie.

Le proprietà dell'acqua a contatto con un certo materiale dipendono dalle interazioni tra le molecole del materiale e quelle dell'acqua.

Inoltre, a causa della tensione superficiale, è possibile che un corpo più denso dell'acqua possa galleggiare sulla sua superficie.

Capitolo 6

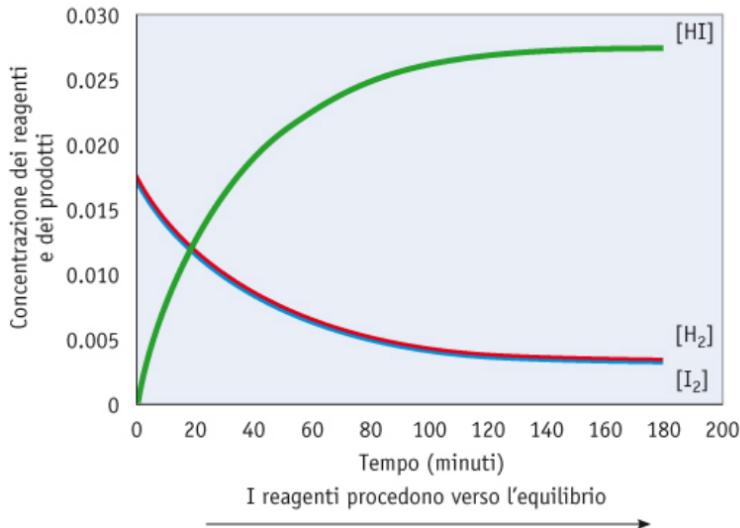
L'equilibrio chimico

6.1 Equilibrio chimico omogeneo

Quando parliamo di equilibrio chimico omogeneo, con *omogeneo* intendiamo che tutti i composti presenti nella reazione (reagenti e prodotti) sono nella stessa fase, con *equilibrio* intendiamo che a un certo punto si raggiunge una situazione in cui apparentemente non varia più la reazione.

6.1.1 La costante di equilibrio

Consideriamo la reazione tra idrogeno gassoso e iodio gassoso (cosa non naturale per lo iodio in quanto è un solido. Ciò significa che lo abbiamo riscaldato per portarlo in fase vapore):



Il significato della doppia freccia è che la reazione può procedere in entrambi i sensi: sia da destra verso sinistra che da destra verso sinistra.

I due reagenti considerati danno luogo alla formazione di acido iodidrico, gassoso anch'esso.

L'equilibrio allora è omogeneo perché il prodotto ed entrambi i reagenti sono nella stessa fase.

Il grafico ci mostra che in questa particolare reazione le concentrazioni iniziali dei due reagenti sono uguali (non è necessario, ma conviene), mentre quella iniziale del prodotto è zero, cioè non c'è prodotto al tempo $t = 0$.

Appena mescoliamo i reagenti e li facciamo reagire, immediatamente si forma acido iodidrico, ossia la reazione procede da sinistra verso destra.

Nell'istante in cui abbiamo già dell'acido iodidrico formato, piano piano parte la reazione opposta: l'acido si ridissocia per ridare nuovamente i reagenti.

Dato che ciò avviene subito, il processo sarà continuo.

Chiaramente alla fine ci sarà una parte dei reagenti che non ha reagito (o meglio, reagiscono ma poi si ridissociano). Le concentrazioni finali di H_2 , I_2 e HI dipenderanno dalle concentrazioni iniziali di idrogeno e iodio.

È importante che questo processo avvenga a temperatura fissata.

Si dimostra poi che il rapporto tra la concentrazione (indicata con le parentesi quadre) al quadrato del prodotto HI^1 e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti (ognuna elevata a 1 perché il loro coefficiente stechiometrico è 1) resta costante nel tempo, ossia è come se non cambiasse per le concentrazioni:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \text{cost}$$

In questa fase diciamo che il sistema ha raggiunto l'equilibrio, cioè quando la reazione è in equilibrio tale rapporto non cambia più.

Inoltre possiamo anche partire da concentrazioni diverse tra loro dei reagenti. Ciò che cambierà sarà l' HI finale, ma quel rapporto rimane invariato, a patto che sia mantenuta fissa la temperatura.

Il valore di tale rapporto si chiama **costante di equilibrio**.

La reazione di ri-dissociazione ha una sua velocità, che è inizialmente diversa dalla reazione di partenza. Da un punto di vista cinetico possiamo dire che abbiamo raggiunto l'equilibrio quando la velocità di trasformazione dei reagenti in prodotti e quella dei prodotti in reagenti si egualano. A quel punto si dice che il sistema ha raggiunto l'equilibrio chimico, cioè alla fine le velocità saranno uguali.

Chiaramente anche questo è un equilibrio dinamico, non statico. Ciò significa che le concentrazioni sono fissate, non cambiano, ma ciononostante dell'idrogeno e dello iodio continueranno a reagire per formare dell'acido iodidrico e dell'acido iodidrico si dissocerà per ripristinare idrogeno e iodio in modo continuo. Quindi le reazioni non si fermano, ma non ce ne accorgiamo perché le quantità non cambiano, ossia da un punto di vista delle concentrazioni diciamo che queste sono ormai costanti.

Inoltre in questa reazione non cambia il numero di moli: due moli di reagenti danno due moli di prodotto. Si tratta di un caso particolare, in generale il numero di moli tra reagenti e prodotti varierà.

Consideriamo adesso questa reazione:



¹eleviamo perché avevamo coefficiente stechiometrico pari a 2, cioè il coefficiente diventa esponente.

In essa a due moli di ossido di azoto aggiungiamo due moli di idrogeno, per un totale di 4 moli. Tuttavia otteniamo due moli di acqua più una di azoto, per un totale di 3 moli soltanto.

Partiamo quindi da 4 moli di reagenti e otteniamo 3 moli di prodotti, dunque questa è una reazione in cui il numero di moli cambia. È però anche questa una reazione di equilibrio, pertanto diremo che essa è in equilibrio quando sia temperatura e pressione fissate all'inizio, che le concentrazioni, sono costanti.

Una volta raggiunto l'equilibrio non si otterrà ulteriore reagente. Se però rompiamo l'equilibrio sottraendo un prodotto, la reazione cercherà di ripristinare ciò che ha sottratto, ovvero la reazione ripartirà producendo il reagente sottratto.

Da un punto di vista cinetico, affinché due o più molecole reagiscano è necessario che

- Le molecole si urtino, quindi non possiamo lavorare con sistemi assolutamente ideali in cui i gas sono rarefatti e si comportano come se fossero l'unico presente, perché in tali condizioni non ci sarebbero urti;
- L'urto sia efficace, ossia deve dare luogo ad atto reattivo. Per avvenire ciò le molecole devono possedere energia sufficiente per produrre i prodotti (atto reattivo). Ovviamente solo una percentuale delle molecole possiederà tale energia.

Si osserva che più il sistema è concentrato, maggiore è la probabilità che ci siano molecole che si urtino.

Inoltre la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione, quindi all'inizio è massima la velocità verso destra, perché abbiamo massima concentrazione. Nell'istante in cui la reazione parte, diminuisce la concentrazione dei reagenti e inizia a crescere quella dei prodotti, dunque col procedere della reazione la velocità verso destra diminuisce e aumenta la velocità verso sinistra. Quando queste due velocità sono uguali siamo all'equilibrio.

6.1.2 La legge delle masse

Cerchiamo di capire da dove viene l'idea di un quoziente di reazione in cui al numeratore ci sono le concentrazioni dei prodotti e al denominatore quelle dei reagenti, elevate ciascuna per il proprio coefficiente stechiometrico.

Stiamo lavorando con specie in fase gassosa, quindi ancora prima delle concentrazioni conosciamo le pressioni parziali di queste specie, date dal valore delle tensioni di vapore proprie delle sostanze pure per la frazione molare. Ragioniamo quindi in termini di pressione parziale esercitata da ciascuna specie gassosa.

Consideriamo due reagenti A e B, che reagiscono (in una reazione di equilibrio) per produrre i prodotti C e D:



dove α , β , γ e δ sono i coefficienti stechiometrici. A, B, C e D sono specie chimiche gassose del sistema in equilibrio.

Indichiamo poi con G_A^0 , G_B^0 , G_C^0 e G_D^0 le energie libere molari standard² (cioè a 25° C e a 1 atm) delle relative specie.

Indicheremo con G_A , G_B , G_C e G_D le energie libere molari a 25° C ma rispetto alle pressioni parziali finali di quando abbiamo raggiunto l'equilibrio.

Immaginiamo di avere eseguito una reazione e di essere passati da uno stato 1 a uno stato 2, in cui lo stato iniziale è a condizioni standard e lo stato finale è a condizioni di equilibrio, quindi ogni specie inizialmente aveva la pressione di 1 atm e alla fine avrà la pressione parziale P_A , P_B , P_C o P_D . La variazione di energia libera in questa reazione sarà data da

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad \Delta G = G - G^0$$

La variazione di energia libera per ogni specie sarà

$$\Delta G_A = \alpha G_A - \alpha G_A^0 = \alpha RT \ln \frac{P_A}{1}$$

Segue che

$$\alpha G_A = \alpha G_A^0 + \alpha RT \ln P_A$$

Analogamente

$$\beta G_B = \beta G_B^0 + \beta RT \ln P_B ; \quad \gamma G_C = \gamma G_C^0 + \gamma RT \ln P_C ; \quad \delta G_D = \delta G_D^0 + \delta RT \ln P_D$$

Possiamo allora calcolare un ΔG della reazione, dato dalla variazione di energia libera dei prodotti meno la variazione di energia libera dei reagenti:

$$\Delta G_{reazione} = (\gamma G_C + \delta G_D) - (\alpha G_A + \beta G_B)$$

sostituendo

$$\Delta G = (\gamma G_C^0 + \gamma RT \ln P_C + \delta G_D^0 + \delta RT \ln P_D) - (\alpha G_A^0 + \alpha RT \ln P_A + \beta G_B^0 + \beta RT \ln P_B)$$

$$\implies \Delta G = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

L'argomento del logaritmo è il prodotto delle pressioni dei prodotti, diviso il prodotto delle pressioni parziali dei reagenti, dove ciascuna di queste pressioni è elevata per il proprio coefficiente stechiometrico.

Quando la reazione raggiunge l'equilibrio la variazione di energia libera è pari a zero: $\Delta G = 0$. Inoltre, poniamo

$$\Delta G^0 = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0$$

Segue che all'equilibrio vale

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

²L'energia libera di Gibbs (o entalpia libera) è una funzione di stato usata per rappresentare l'energia libera, cioè il lavoro che il sistema può compiere sull'ambiente. È definita come $G(T, P, n) = H - TS$.

A T costante ΔG^0 è un numero. Ne segue che anche l'argomento del logaritmo sarà uguale a una costante, la quale è funzione delle pressioni parziali. Tale costante è detta *costante di reazione* k_p . L'espressione allora diventa

$$\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = k_p \quad (\text{da cui } \Delta G^0 = -RT \ln k_p)^3$$

Se la costante k_p viene espressa in funzione delle concentrazioni diventa il rapporto delle concentrazioni visto all'inizio e che non cambia nonostante le concentrazioni iniziali. Tale risultato rappresenta la legge delle masse⁴, la quale afferma che

"In una reazione che ha raggiunto l'equilibrio, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e quello dei reagenti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante."

Quindi, qualunque siano le condizioni iniziali, purché sia fissata la temperatura, il valore della costante k_p non cambia per ogni reazione, cioè ogni reazione ha la sua costante che varia se cambia la temperatura, ma che non varia anche se cambiano le concentrazioni di reagenti e di prodotti.

Va da notare che le pressioni parziali che figurano in essa sono quelle all'equilibrio e non quelle iniziali. Analogamente se la esprimiamo con le concentrazioni.

6.1.3 Relazione tra k_p e k_c

Stiamo parlando di equilibri in fase gassosa e quindi di reazioni in fase gassosa, nonché di pressioni parziali di ciascuno dei componenti. Noi però siamo abituati a lavorare in soluzione, pertanto laddove fosse possibile vogliamo capire come fare per ragionare su equilibri in soluzione acquosa (con "possibile" si intende avere specie che si sciolgono in acqua). Quindi quello che vogliamo capire è se c'è una relazione tra la costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali k_p e la costante di equilibrio in funzione della concentrazione k_c .

La k_p della reazione è

$$k_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

Dall'equazione di stato dei gas si ha

$$PV = nRT \implies P = \frac{n}{V}RT \implies P = c \cdot RT$$

Se indichiamo con [A], [B], [C] e [D] le varie concentrazioni, la k_p sarà

$$k_p = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \cdot \frac{(RT)^\gamma (RT)^\delta}{(RT)^\alpha (RT)^\beta}$$

Poniamo

$$k_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad ; \quad \Delta n = (\gamma + \delta - \alpha - \beta)$$

³Questa implicazione verrà usata in un secondo momento, quando ricaveremo l'equazione di Nernst in elettrochimica.

⁴Nei testi viene riportata come "Legge di azione di massa".

Scriveremo che

$$k_p = k_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn è la variazione del numero di moli. Se le moli di reagenti sono uguali in numero a quelle dei prodotti Δn sarà pari a zero, per cui $k_p = k_c$. In caso contrario, cioè se c'è variazione del numero di moli, $\Delta n \neq 0$ e $k_p \neq k_c$.

ES.1



ES.2



6.2 Fattori che influenzano l'equilibrio

6.2.1 Influenza della pressione

Ragioniamo adesso su cosa succede se modifichiamo la pressione, cioè vogliamo capire se la costante di equilibrio dipende anche dalla pressione.

La pressione di ciascun componente è data dalla pressione totale per la sua frazione molare, ad esempio la pressione del componente A sarà $P_A = P_{tot} \cdot \chi_A$.

Se allora abbiamo una reazione del tipo



la costante di equilibrio potrà essere scritta come

$$k_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{\chi_C^\gamma \cdot \chi_D^\delta}{\chi_A^\alpha \cdot \chi_B^\beta} \cdot P_{tot}^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}$$

$$\implies k_p = k_\chi \cdot P^{\Delta n}$$

cioè la k_p è uguale alla costante espressa in funzione delle frazioni molari per la pressione totale elevata alla variazione del numero di moli:

- Se $\Delta n = 0 \implies k_p = k_\chi$
- Se $\Delta n \neq 0 \implies k_p \neq k_\chi$

ES.1



ES.2



$$\implies k_p = k_\chi \cdot \frac{1}{P} = \frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{NO}}^2 \cdot \chi_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{P}$$

Dall'ES.2 deduciamo che k_p è inversamente proporzionale alla pressione totale.

Se aumenta la pressione, affinché il rapporto resti costante dovrà aumentare il numeratore. Nel caso particolare dovrà allora aumentare la frazione molare di NO_2 .

Ne segue che se vogliamo spostare l'equilibrio verso destra, il che equivale a produrre più NO₂ di quanto ne produce già la reazione, dobbiamo comprimere. Ciò faciliterà anche la diminuzione di volume (infatti da 3 moli di reagenti passiamo a 2 moli di prodotto) in questa specifica reazione.

ES.3 La produzione dell'ammoniaca



In essa abbiamo 4 moli di reagente e 2 di prodotto.

La costante di equilibrio sarà

$$k_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2}^3}$$

In termini di frazione molare sarà

$$k_p = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} + \chi_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{P^2}$$

Questa reazione allora sarà ancora di più influenzata dalla pressione.

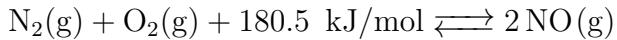
Quindi in una reazione non possiamo agire sulla temperatura perché cambierebbe la costante, ma fissata la temperatura possiamo variare l'equilibrio (cioè spostarlo più a destra o più a sinistra) cambiando il valore della pressione in tutte quelle reazioni laddove il numero di moli cambia con la reazione ($\Delta n \neq 0$).

Per $\Delta n > 0$, cioè se il numero di moli nei prodotti aumenta, per spostare l'equilibrio verso destra si deve abbassare la pressione.

6.2.2 Influenza della temperatura

Abbiamo detto che la temperatura non può variare, altrimenti cambia il valore della costante di equilibrio.

Consideriamo la reazione



Per ottenere l'ossido di azoto dobbiamo riscaldare, cioè dobbiamo fornire calore. Abbiamo quindi immaginato che il calore sia un reagente.

Siccome questo processo richiede assorbimento di calore, cioè è un processo endotermico, si ha $\Delta H > 0$. Aumentare il calore comporterà allora un aumento del prodotto ottenuto, perché è come se aumentassimo la concentrazione dei reagenti. Il calore quindi è diventato un reagente, tant'è che la costante di equilibrio aumenta con la temperatura. Pertanto se il calore è un reagente, l'equilibrio può essere spostato verso destra fornendo calore.

Consideriamo adesso la reazione



Il biossido di azoto ha un elettrone spaiato sull'azoto, ossia è una molecola paramagnetica. Due molecole di NO₂ tendono a unire questi due elettroni spaiati e formare un

legame, ottenendo così il dimero (cioè una molecola formata dall'unione di due molecole uguali) N_2O_4 .

In questa reazione il calore è a destra, cioè questa reazione avviene con sviluppo di calore (processo esotermico, $\Delta H < 0$). Allora per spostare l'equilibrio verso destra dovremo raffreddare, cioè sottrarremo il calore. Infatti la costante di equilibrio di questa reazione diminuisce all'aumentare della temperatura.

Quindi se la reazione sviluppa calore, sottraiamo questo e la reazione riparte per riprodurre il calore sottratto. In altre parole tutte le volte che c'è una reazione all'equilibrio e l'equilibrio viene turbato, esso si sposta da solo per tentare di ripristinare un nuovo stato di equilibrio.

Se invece la reazione necessita riscaldamento, riscaldando la reazione ripartirà.

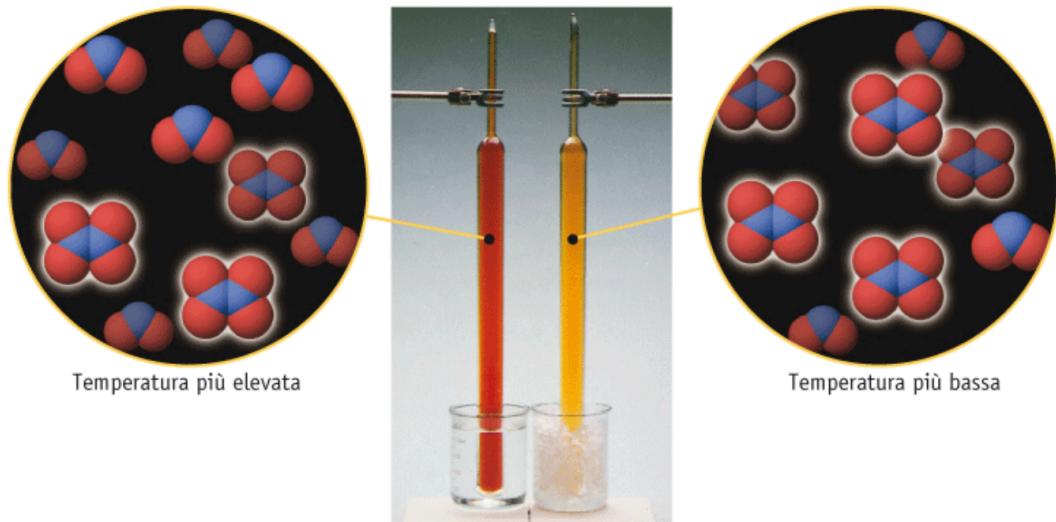
In questo modo sarà come aumentare, rispettivamente, le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti.

Sostanzialmente

- L'aumento di T provoca l'aumento di k_c se $\Delta H > 0$ (endotermico)
- L'aumento di T provoca la diminuzione di k_c se $\Delta H < 0$ (esotermico)

Torniamo all'ultima reazione.

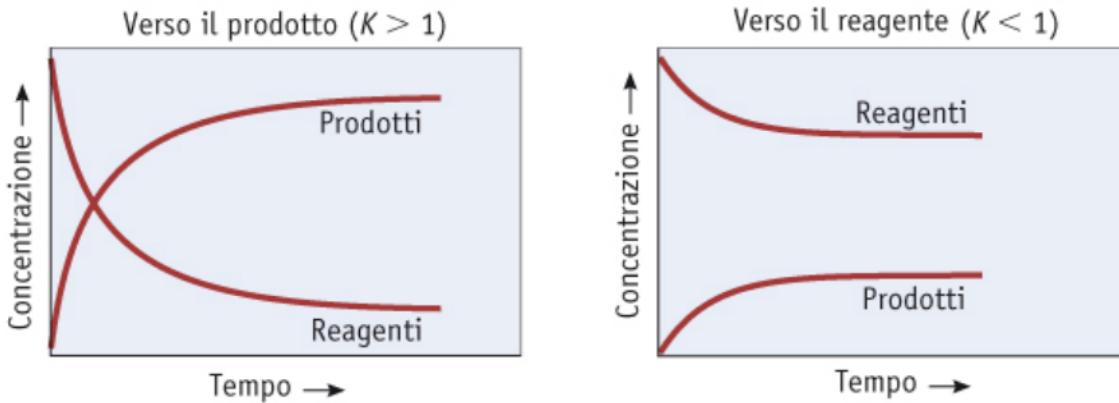
NO_2 è una molecola paramagnetica perché ha un elettrone spaiato, mentre la molecola N_2O_4 non lo ha, quindi non è paramagnetica. L'elettrone spaiato fornisce un colore bruno all' NO_2 , mentre N_2O_4 è incolore.



Nell'immagine sono mostrati due tubi, i quali contengono entrambi NO_2 e N_2O_4 all'equilibrio. Entrambi sono inoltre immersi in un recipiente, solo che quello a sinistra contiene acqua a 50°C , quello a destra ghiaccio.

k_c è più grande a temperatura più bassa, poiché l'equilibrio favorisce la produzione di N_2O_4 incolore. Ciò si osserva chiaramente nel tubo di destra, dove il contenuto è solo leggermente colorato, fatto che indica una bassa concentrazione del gas NO_2 . A sinistra invece, dove la temperatura è maggiore, l'equilibrio è spostato verso NO_2 , come è indicato dall'intensa colorazione marrone.

Inoltre, se siamo in una reazione di equilibrio non scompariranno mai i reagenti, perché se scomparissero per dare solo prodotti non sarebbe più un equilibrio:



Nel primo grafico abbiamo una certa concentrazione iniziale di reagenti che diminuisce fino a diventare costante quando viene raggiunto l'equilibrio mentre i prodotti inizialmente non esistevano, ma poi iniziano a formarsi fino a raggiungere una concentrazione costante all'equilibrio. Notiamo che la concentrazione finale dei reagenti è bassa, quella dei prodotti è alta. Possiamo allora dire che questa reazione è spostata verso destra, ossia verso i prodotti. Allora, per come è definita k_c , questa sarà maggiore di 1.

Se invece, come nel caso del secondo grafico, la concentrazione dei reagenti diminuisce ma resta lo stesso alta e i prodotti si formano poco cioè hanno una bassa concentrazione, all'equilibrio i reagenti saranno più presenti dei prodotti. Allora, sempre per la definizione di k_c , essa sarà minore di 1, ovvero la reazione è spostata verso sinistra, cioè si forma poco prodotto: i reagenti restano largamente non reagenti.

Quindi il valore di k_c è indicativo di quanto la reazione procede verso destra.

Ad esempio il solfato di bario BaSO_4 ha una costante pari a $1.08 \cdot 10^{-10}$, cioè non si scioglie quasi per niente. Ecco perché si può bere.

Quindi l'equilibrio chimico può essere modificato cambiando le concentrazioni, la temperatura o la pressione:

Perturbazione	Cambiamento quando la miscela torna all'equilibrio	Effetto sull'equilibrio	Effetto su k
<i>Reazioni coinvolgenti solidi, liquidi o gas</i>			
Aumento della temperatura	Energia termica è consumata dal sistema	Spostamento nella direzione endotermica	Cambiamento
Diminuzione della temperatura	Energia termica è generata dal sistema	Spostamento nella direzione esotermica	Cambiamento
Addizione di un reagente	Il reagente addizionato viene in parte consumato	Aumenta la concentrazione dei prodotti	Nessun cambiamento
Addizione di un prodotto	Il prodotto addizionato viene in parte consumato	Aumenta la concentrazione dei reagenti	Nessun cambiamento
<i>Reazioni coinvolgenti gas</i>			
Diminuzione del volume, diminuzione della pressione	Diminuzione della pressione	La composizione cambia per ridurre il numero totale delle molecole gassose	Nessun cambiamento
Aumento del volume, diminuzione della pressione	Aumento della pressione	La composizione cambia per ridurre il numero totale delle molecole gassose	Nessun cambiamento

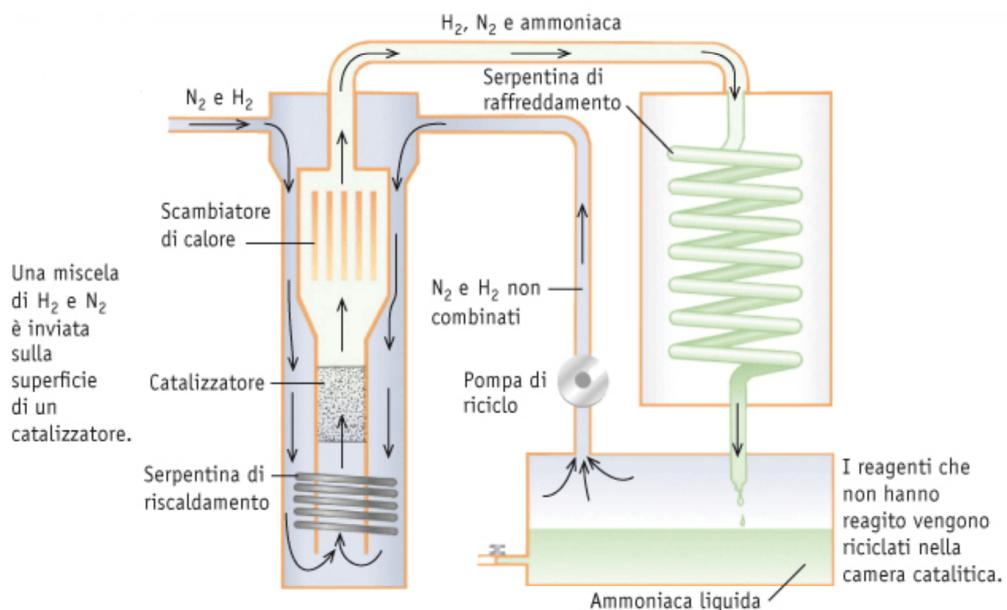
La definizione della costante di equilibrio si ottiene però fissando la temperatura. La pressione invece non fa variare il valore della costante, ma ci permette, qualora avessimo variazione del numero di moli, di modificare le concentrazioni finali all'equilibrio.

La temperatura quindi modifica l'equilibrio. Tuttavia può essere necessario cambiarla qualora avessimo una reazione che sia un processo endotermico o esotermico. Se è un processo endotermico, che assorbe calore, riscaldare significherà favorirlo e quindi ottenere più prodotto; se è un processo esotermico, che sviluppa calore, per ottenere più prodotto conviene sottrarre calore.

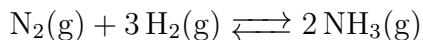
6.2.3 Produzione dell'ammoniaca

Il progresso industriale di una nazione si misura in base al numero di tonnellate di acido solforico e ammoniaca che produce in un anno.

In particolare l'ammoniaca viene prodotto attraverso il **processo di Haber-Bosch**.



In esso si parte da idrogeno ed azoto gassosi:



Per ottenere questa reazione in modo spontaneo, sono necessarie temperature di circa 1000°C. Nella pratica è possibile ridurre la temperatura a circa 400°C introducendo azoto e idrogeno in un sistema dotato di una serpentina che li riscalda. Successivamente, i gas vengono fatti passare attraverso un catalizzatore (Fe_3O_4), il quale, in gergo tecnico, riduce l'energia di attivazione della reazione. In questo modo si produce ammoniaca, la quale viene condensata a una temperatura di -33°C.

Tuttavia questa è una reazione di equilibrio, quindi parte dei reagenti resteranno non reagiti. Quindi nel sistema viene utilizzata una pompa per riaspirare i gas non reagiti e reinserirli nel processo, consentendo di mantenere un flusso costante di reagenti.

Valori vari della costante di equilibrio

Riportiamo adesso alcuni esempi dei valori delle costanti di equilibrio.

Composto	Formula	K_{ps}	Composto	Formula	K_{ps}
Perclorato di potassio	KClO_4	$1.05 \cdot 10^{-2}$	Bromuro di magnesio	AgBr	$7.7 \cdot 10^{-13}$
Fluoruro di litio	LiF	$1.84 \cdot 10^{-2}$	Idrossido di zinco	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1.8 \cdot 10^{-14}$ (a 20° C)
Carbonato di litio	Li_2CO_3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	Carbonato di piombo	PbCO_3	$3.3 \cdot 10^{-14}$ (a 18° C)
Nitrito di argento	AgNO_3	$5.86 \cdot 10^{-4}$	Idrossido di manganese	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-14}$ (a 18° C)
Bromato di bario	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$	$2.43 \cdot 10^{-4}$	Idrossido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
Solfato di calcio	CaSO_4	$4.93 \cdot 10^{-5}$	Cloruro di Mercurio	HgCl_2	$2.6 \cdot 10^{-15}$
Carbonato di magnesio	MgCO_3	$2.6 \cdot 10^{-5}$ (a 12° C)	Idrossido di piombo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-16}$
Cloruro di piombo	PbCl_2	$1.7 \cdot 10^{-5}$	Ioduro di argento	AgI	$1.5 \cdot 10^{-16}$
Solfato di argento	Ag_2SO_4	$1.2 \cdot 10^{-5}$	Idrossido di cromo (II)	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
Idrossido di calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.02 \cdot 10^{-6}$	Idrossido di nichel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$5.48 \cdot 10^{-16}$
Bicromato di argento	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	Solfuro ferroso	FeS	$3.7 \cdot 10^{-19}$ (a 18° C)
Iodato di rame	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	Idrossido di rame (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4.8 \cdot 10^{-20}$
Carbonato di calcio	CaCO_3	$0.87 \cdot 10^{-8}$	Bromuro di mercurio	HgBr_2	$8 \cdot 10^{-20}$
Solfato di piombo	PbSO_4	$1.06 \cdot 10^{-8}$ (a 18° C)	Fosfato di alluminio	AlPO_4	$9.84 \cdot 10^{-21}$
Ioduro di piombo	PbI_2	$1.39 \cdot 10^{-8}$	Solfuro di manganese	MnS	10^{-22}
Idrossido di argento	AgOH	$1.52 \cdot 10^{-8}$ (a 20° C)	Idrossido di berillio	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$6.92 \cdot 10^{-22}$
Fluoruro di piombo	PbF_2	$3.2 \cdot 10^{-8}$	Solfuro di zinco	ZnS	$1.2 \cdot 10^{-23}$ (a 18° C)
Fluoruro di magnesio	MgF_2	$6.4 \cdot 10^{-9}$	Idrossido stannoso	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$5.45 \cdot 10^{-27}$
Carbonato di bario	BaCO_3	$8.1 \cdot 10^{-9}$	Solfuro di stagno (II)	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Carbonato rameico	CuCO_3	$1 \cdot 10^{-10}$	Solfuro di piombo	PbS	$3.4 \cdot 10^{-28}$ (a 18° C)
Solfato di bario	BaSO_4	$1.08 \cdot 10^{-10}$	Ioduro di mercurio	HgI_2	$3.2 \cdot 10^{-29}$
Cloruro di argento	AgCl	$1.56 \cdot 10^{-10}$	Idrossido di cromo (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6.3 \cdot 10^{-31}$
Idrossido di magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.2 \cdot 10^{-11}$ (a 18° C)	Idrossido di alluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3 \cdot 10^{-34}$
Fluoruro di calcio	CaF_2	$3.95 \cdot 10^{-11}$	Solfuro rameoso	Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$ (a 18° C)
Carbonato di manganese	MnCO_3	$9 \cdot 10^{-11}$	Solfuro di argento	Ag_2S	$1.6 \cdot 10^{-49}$ (a 18° C)
Carbonato di argento	Ag_2CO_3	$6.15 \cdot 10^{-12}$	Solfuro di mercurio	HgS	$1 \cdot 10^{-50}$ (a 18° C)

Reazione	Costante di equilibrio, k (a 25° C)	Reazione spostata verso i prodotti o i reagenti all'equilibrio
Reazione di combinazione di non metalli		
$\text{S(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g})$	$4.2 \cdot 10^{52}$	$k > 1$; prodotti
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$3.2 \cdot 10^{81}$	$k > 1$; prodotti
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$3.5 \cdot 10^8$	$k > 1$; prodotti
Reazioni di ionizzazione di acidi e basi deboli		
$\text{HCO}_2\text{H(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido formico	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$k < 1$; reagenti
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido acetico	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$k < 1$; reagenti
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$ acido carbonico	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$k < 1$; reagenti
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ ammoniaca	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$k < 1$; reagenti
Reazione di dissoluzione di solidi "insolubili"		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$k < 1$; reagenti
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$k < 1$; reagenti

Capitolo 7

Acidi e basi

7.1 Definizioni

Le definizioni di acidi e basi sono variate negli anni.

Inizialmente abbiamo classificato come acido o base un dato composto in funzione dell'elettronegatività dell'atomo X nella seguente reazione



Immaginiamo quindi di avere un generico composto formato da un atomo X con almeno un gruppo OH.

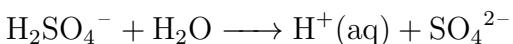
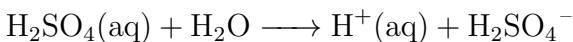
Alcuni composti liberano il loro idrogeno sotto forma di H^+ , cioè in essi si rompe il legame ossigeno-idrogeno, altri invece liberano il gruppo O-H sotto forma di OH^- , cioè si rompe il legame X-OH. Quindi in funzione dell'elettronegatività dell'atomo X si può vedere quale sia il legame più facile da rompere in acqua:

- Se il composto libera ioni H^+ diciamo che è **acido**.
- Se il composto libera ioni OH^- diciamo che è una **base**.

7.1.1 Definizione di Arrhenius (1887)

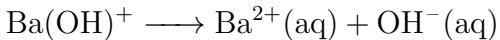
La definizione finora adoperata è stata enunciata da Arrhenius, il quale etichettò come acido una qualunque specie chimica che in acqua libera ioni H^+ e come base una qualunque specie chimica che in acqua libera ioni OH^- .

Esempi di acidi:



Esempi di basi:





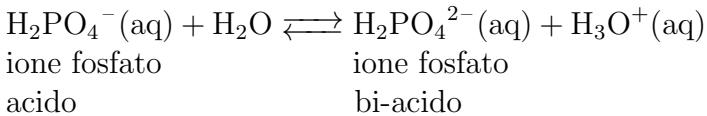
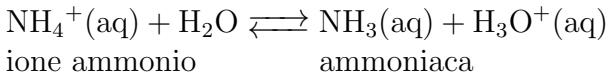
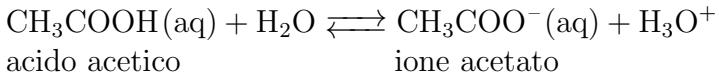
Questa definizione però pone due limiti:

1. Si considera solo l'acqua come solvente, per cui se questi composti fossero in solventi diversi non avremmo modo di etichettarli;
2. Ci sono delle incongruenze. Ad esempio l'ammoniaca NH_3 che è una base non ha ioni OH^- da liberare, pertanto secondo questa definizione non potrebbe essere una base.

7.1.2 Definizione di Brönsted-Lowry (1923)

Si giunse quindi alla teoria acido-base di Brönsted-Lowry. Con essa si etichetta acido ogni specie chimica che è in grado di donare protoni.

Esempi di acidi di Brönsted-Lowry:

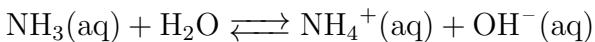


Lo ione H^+ è scritto come H_3O^+ , ossia lo ione H^+ si addiziona ad una molecola di acqua per dar luogo a H_3O^+ . Scrivere così ci indica che il ruolo del solvente diventa determinante. Dunque in acqua lo ione H^+ non esiste come tale, ma si somma all'acqua. Se scrivessimo la molecola dell'acqua secondo la teoria di Lewis, sull'ossigeno resterebbero due doppietti non coinvolti nel legame chimico. Uno di questi due è molto interno, cioè ad energia molto negativa, pertanto non è disponibile per formare legame chimico; l'altro invece è più esterno, quindi può essere coinvolto nel formare altri legami. Questo doppietto permette infatti la formazione di un **legame dativo**, ossia un legame dovuto non ad una messa in comune di elettroni da parte dei due partners, ma al fatto che uno dei due fornisce entrambi gli elettroni necessari. In questo caso i due elettroni necessari sono costituiti dal doppietto dell'ossigeno.

Inoltre in tutti e tre i casi stiamo parlando di equilibri (c'è la doppia freccia), quindi non di reazioni spostate verso destra.

Secondo questa teoria poi, si definisce base ogni specie chimica che è in grado di accettare protoni.

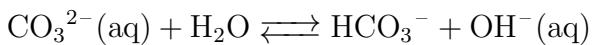
Esempi di basi di Brönsted-Lowry:



Se l'ammoniaca accetta un protone dall'acqua diventa ione ammonio e l'acqua che ha perso un protone diventa ione OH^- . Stavolta allora il protone sarà ceduto dall'acqua. Ne segue che, siccome l' NH_3 ha accettato un protone, è una base, mentre l'acqua si

è comportata da acido perché sta cedendo un protone. Al contrario, nelle reazioni precedenti l'acqua stava acquistando il protone delle specie chimiche.

L'acqua allora diventa determinante: non è più solo il solvente, ma si può comportare da base o da acido a seconda della reazione. Tale fatto è ciò che sfuggiva ad Arrhenius.



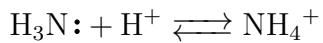
Lo ione carbonato CO_3^{2-} è una base perché accetta un protone strappandolo all'acqua. Accetta quindi uno ione H^+ diventando ione bicarbonato HCO_3^- e lasciando OH^- . Secondo la teoria di Arrhenius il carbonato non poteva essere etichettato base, perché non ha ioni OH^- da mandare in soluzione, analogamente all'ammoniaca.

Spesso, quando dopo mangiato abbiamo una sensazione di acidità, usiamo il bicarbonato perché esso consuma l'eccesso di acido che abbiamo nello stomaco formando H_2CO_3 , cioè quindi consumando gli ioni H^+ . Dunque anche la specie HCO_3^- è una base.

7.1.3 Definizione di Lewis (1923)

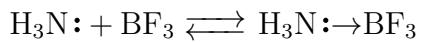
In larga misura useremo la definizione di Brönsted-Lowry per acidi e basi. Tuttavia, ne esiste una ancora più ampia, che è la definizione di Lewis. Con essa si definisce acido una specie in grado di accettare coppie di elettroni, che più o meno è la stessa cosa: se si libera uno ione H^+ restano elettroni sulla specie che libera questi protoni, e quindi è come se stesse accettando una coppia di elettroni. Si definisce invece base una specie che può cedere coppie di elettroni.

Esempi:



L'ammoniaca ha un doppietto sull'azoto che usa per legare lo ione H^+ che sta strappando all'acqua per formare la specie NH_4^+ .

Chiaramente per legare lo ione H^+ cede questi due elettroni, mettendoli in comune, quindi l'ammoniaca continua ad essere base anche secondo la definizione di Lewis



In questa reazione nei prodotti c'è una freccia che sta a indicare la formazione di un legame dativo: entrambi gli elettroni vengono messi in comune dall'azoto.

Prodotti di questo tipo si chiamano **addotti**. In questo caso abbiamo un addotto tra NH_3 e BF_3 .

In questa reazione abbiamo una specie in grado di cedere elettroni, che è la base, e la specie BF_3 che è in grado di acquistare cioè accettare coppie di elettroni. Secondo la teoria dell'ibridizzazione, il BF_3 ha ibridi sp^2 utilizzati tutti e tre dal boro per formare i tre legami col fluoro. Restava però un terzo orbitale p non ibridizzato perpendicolare al piano della molecola a disposizione.

Il boro ha 3 elettroni, 2 nell'orbitale 2s e solo uno negli orbitali p. Parlavamo quindi di stato di promozione così da avere un elettrone nell'orbitale s e 2 elettroni in due diversi orbitali p. Avevamo quindi 3 orbitali occupati singolarmente e uno no. Con la teoria dell'ibridizzazione immaginavamo poi che i tre orbitali occupati si mescolassero tra loro per dare luogo a tre ibridi sp^2 , ognuno dei quali con 1 elettrone. Formavamo quindi i 3 legami del BF_3 , ma sul boro resta totalmente vuoto un orbitale p non ibridizzato

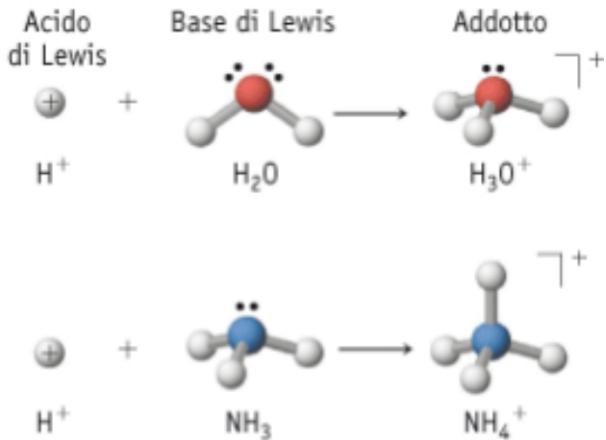
perpendicolare al piano della molecola. Esso sarà quello in grado di accettare la coppia di elettroni, cioè il doppietto dell'azoto interagirà con questo orbitale formando un nuovo legame chimico. Ciò che allora succede è che l'ammoniaca sta cedendo degli elettroni e il BF_3 li sta acquistando, pertanto secondo questa teoria quest'ultimo è un acido, cosa che nei fatti è.

Etichettiamo quindi con *reazione acido-base* la formazione di un legame chimico tra NH_3 e BF_3 , tenendo presente la teoria di Lewis.

Abbiamo visto che con la teoria di Brönsted-Lowry l'acqua partecipa attivamente alla reazione, comportandosi a volte come acido e a volte come base in funzione del partner. Secondo la teoria di Lewis l'acqua è etichettata come *base di Lewis* e il protone (cioè lo ione H^+) come *acido di Lewis*. La loro unione ci dà un addotto.

Quindi tutte le volte in cui la coppia di elettroni di legame viene messa in comune solo da uno dei due partner si forma un legame dativo e il composto ottenuto viene chiamato addotto.

Anche l'ammoniaca è una base di Lewis, e se ad essa sommiamo un acido di Lewis dà luogo allo ione ammonio:



7.2 Coppie coniugate acido-base

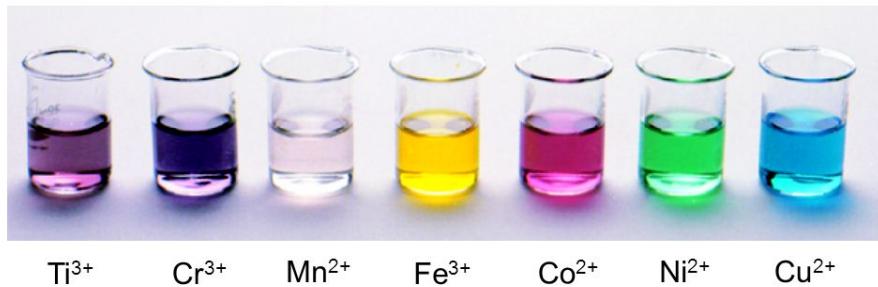
Entriamo ora più nel dettaglio per quella che la teoria etichetta *coppia coniugata acido-base*. Va da precisare infatti che, similmente a quanto dicevamo per le redox, dove non può esistere un ossidante se non c'è contestualmente il riducente (ossia se una specie perde elettroni è indispensabile che questi vengano acquistati da un'altra specie), per gli acidi e le basi è necessario che, affinché una specie assuma il comportamento di acido, si trovi in presenza di una base.

Secondo Brönsted-Lowry, se c'è una specie che cede un protone ci vuole una specie che acquisti questo protone. Quindi non c'è un acido o una base, ma abbiamo sempre coppie coniugate acido-base.

7.2.1 Ioni complessi in soluzione acquosa

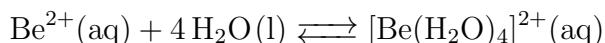
Se mettiamo dei sali neutri in acqua, questi si dissociano e il catione viene coordinato, cioè circondato in maniera ordinata, da molecole di acqua, formando un complesso di

forma diversa in base al numero di molecole d'acqua necessarie. In generale si parla di **poliedro di coordinazione**.



Inoltre, questi complessi danno luogo a soluzioni colorate, sebbene i sali anidri (cioè senza acqua) non presentano tali colorazioni. Il colore è dovuto allora al complesso che si forma. La reazione del catione metallico e un certo numero di molecole di acqua è una reazione acido-base: l'acqua è il doppietto ed è la base di Lewis, lo ione metallico ha orbitali vuoti e quindi può accettare coppie di elettroni, pertanto è l'acido di Lewis.

Esempi:



Questo ione viene coordinato da 4 molecole d'acqua, formando un complesso tetraedrico, ossia gli ossigeni dell' H_2O sono disposti ai vertici di un tetraedro.

Quindi in acqua non c'è un mescolamento casuale, si formano delle geometrie ben precise nei complessi. Le molecole di acqua costituiscono l'*intorno di coordinazione*.

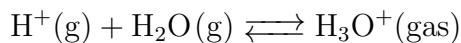
Anche in questo esempio lo ione berillio è un acido di Lewis e l'acqua è la base di Lewis.

7.2.2 Lo ione idronio H_3O^+

Abbiamo detto che etichettiamo acidi i composti che cedono un protone. Possiamo allora immaginare che l'idrogeno diventi H^+ più un elettrone e^- .

Il protone H^+ ha dimensioni di 0.0015 pm, mentre gli atomi hanno dimensioni tra i 50 e i 200 pm, ciononostante la sua carica è comunque +1 come quella di uno ione. Ne segue che il rapporto tra carica e raggio per l' H^+ è molto più grande di quello degli ioni. A causa di ciò, il protone non può esistere da solo in un liquido o in un solido: si associa a qualunque cosa pur di diminuire il rapporto carica raggio.

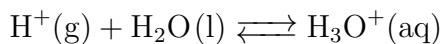
In acqua si associa ad una molecola d'acqua per formare lo ione idronio H_3O^+ . Così facendo la carica resta +1 ma le dimensioni della molecola crescono.



Quando questa reazione avviene, vista l'elevata tendenza del protone ad associarsi con altre specie chimiche per ridurre il rapporto carica raggio, si liberano 720 kJ/mol.

Va da ricordare che l'idrogeno ha un potenziale di ionizzazione di 1311 kJ/mol ($\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$).

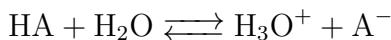
Consideriamo adesso la stessa reazione in acqua liquida:



In questo caso lo ione H^+ gassoso viene catturato da dell'acqua liquida per formare lo ione H_3O^+ in acqua, quindi il protone gassoso si idrata perché si somma ad una molecola d'acqua in soluzione acquosa.

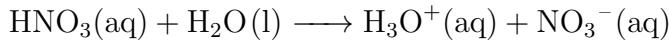
Il ΔH stavolta è di 1090 kJ/mol, cioè l'acqua permette una grande stabilizzazione al protone.

Quindi quando discutiamo di specie acide in acqua stiamo discutendo della presenza di ioni H_3O^+ , in quanto qualunque acido A che reagisce con l'acqua darà luogo alla formazione della specie A^- (circondata anch'essa da molecole d'acqua coordinate) e dello ione H_3O^+ :



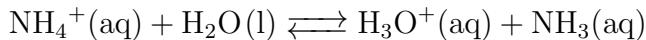
Mettiamo una doppia freccia perché queste reazioni la maggior parte delle volte sono equilibri (metterla sempre può avere significato matematico ma non chimico!).

7.2.3 Acidi e basi



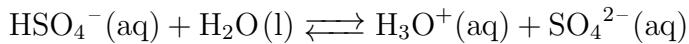
L'acido nitrico in acqua si dissocia, liberando un protone che si somma all'acqua che diventa ione H_3O^+ . Resta lo ione NO_3^- .

Etichettiamo come acido la specie HNO_3 e come base coniugata la specie NO_3^- . Chiaramente però se HNO_3 è l'acido vuol dire che in soluzione c'era una base, che è l' H_2O . Quindi in questa reazione l'acqua si comporta da base e H_3O^+ è il suo acido coniugato. Abbiamo quindi coppie coniugate, in modo da avere un acido e una base sia a sinistra che a destra. Diciamo coniugate perché le otteniamo a partire dagli acidi e dalle basi iniziali.



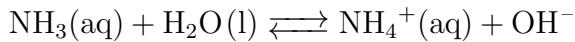
Lo ione ammonio NH_4^+ libera un protone e diventa ammoniaca NH_3 , quindi lo ione ammonio è la specie acida e l'ammoniaca la sua base coniugata. Se lo ione ammonio libera un protone, è indispensabile che ci sia una specie che la acquisti. Tale specie è l'acqua, che pertanto risulta essere una base perché acquista il protone liberato. Essa inoltre genera la specie H_3O^+ che è il suo acido coniugato.

Anche in questa reazione abbiamo sia a sinistra che a destra una coppia acido-base.

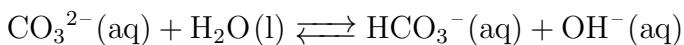


Il sulfato acido può cedere un protone e diventare SO_4^{2-} , quindi esso è la base coniugata dell' HSO_4^- . Lo ione H_3O^+ sarà invece l'acido della base H_2O che acquista il protone ceduto. Anche qui ci sono due coppie acido-base.

In queste prime tre reazioni l'acqua è sempre la base.

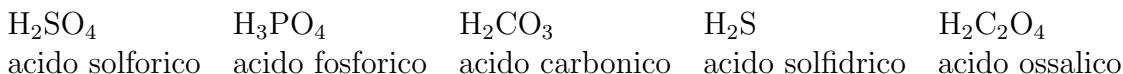


Stavolta l'ammoniaca strappa un protone all'acqua, formando lo ione ammonio. Dell'acqua, tolto un protone, resta la specie OH^- . Quindi, contrariamente a sopra, l'acqua sarà l'acido e l'ammoniaca la base. Avremo poi che lo ione ammonio è l'acido e lo ione OH^- è la base. Quindi OH^- è la base coniugata dell'acido H_2O , NH_4^+ l'acido coniugato della base NH_3 .



Lo ione carbonato è una base, perché in questa reazione strappa un protone all'acqua (ne può strappare più di uno) diventando ione HCO_3^- , che quindi sarà il suo acido coniugato. L'acqua, che ha ceduto un protone, è un acido, e la sua base coniugata è OH^- . Abbiamo ancora due coppie acido-base.

•Acidi poliprotici



•Basi poliprotiche



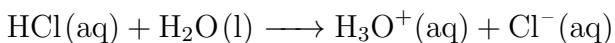
Degli acidi poliprotici abbiamo le basi corrispondenti. Per ottenere queste non è necessario partire dagli acidi, possiamo partire da loro sali (anche perché queste dissociazioni non avverrebbero mai così totalmente, si tratta in larga misura di acidi deboli): sulfuri, carbonati, fosfati ecc, che sono elettroliti forti e pertanto totalmente dissociati, per dissociazione ci danno gli ioni S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ecc.

Tali specie strapperanno protoni all'acqua, comportandosi da base. Ne segue che l'acqua si comporterà da acido, perché cederà protoni.

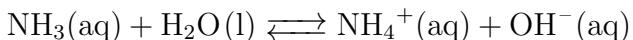
Consideriamo ad esempio il fosfato di sodio Na_3PO_4 . Esso si dissocia totalmente in ioni sodio Na^+ e ioni fosfato PO_4^{3-} . Quest'ultimo strapperà protoni all'acqua, diventando HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 . L'acqua allora sarà un acido e lo ione fosfato una base.

Questi ioni sono basi fortissime, ma non lo avremmo potuto dire con la teoria di Arrhenius.

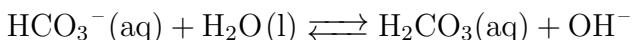
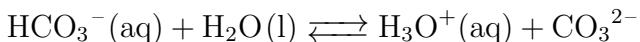
7.2.4 Anfoliti



In questa reazione l'acqua acquista un protone, quindi è una base.



Qui l'acqua cede un protone, quindi è un acido.



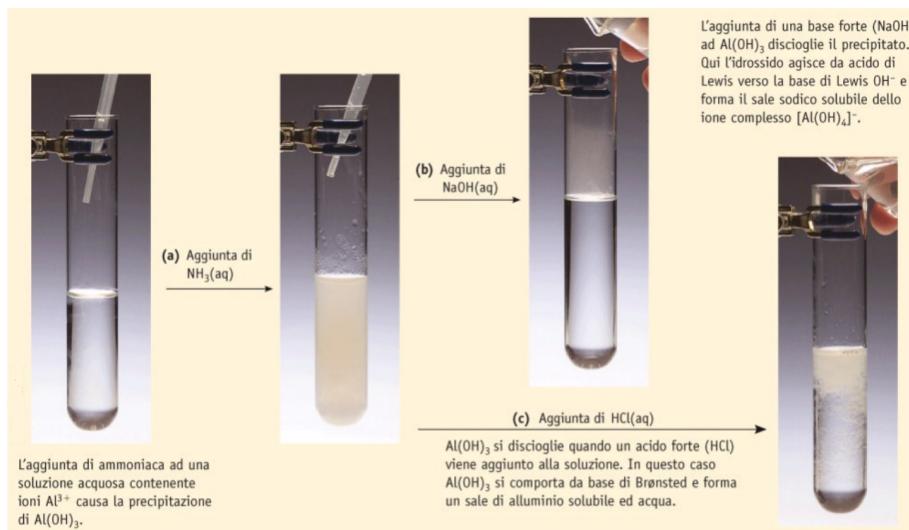
Con lo ione bicarbonato in acqua possono avvenire due reazioni: in una esso cede un protone all'acqua, che quindi sarebbe una base perché lo acquista, diventando ione carbonato, nell'altra invece strappa un protone, diventando acido carbonico, e l'acqua che cederebbe il protone si comporterebbe da acido.

In questi esempi l'acqua a volte si comporta come acido, altre come base. I composti che hanno questa proprietà si chiamano **composti anfoteri** o **anfoliti**. Essi sono composti per cui il comportamento di acido o di base dipende fortemente dall'ambiente in cui si trovano. Hanno quindi un comportamento intermedio.

Ne è un esempio l'acqua, che prende parte attivamente alla reazione comportandosi da acido o da base.

Ricorda: ciò che sfuggiva ad Arrhenius era il ruolo dell'acqua!

Un altro esempio di anfolita è l'idrossido di alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Immaginiamo di avere un sale di alluminio solubile in acqua. Se fosse in soluzione non ce ne accorgeremmo, in quanto la soluzione sarebbe limpida e incolore. Se aggiungiamo ammoniaca, che è una base, si forma un precipitato gelatinoso bianco, che è l'idrossido di alluminio.

L' $\text{Al}(\text{OH})_3$ si è formato dopo aver aggiunto l'ammoniaca che è una base debole, ossia non si dissocia totalmente.

Immaginiamo di aggiungere un'ulteriore base, questa però più forte. Ad esempio l'idrossido di sodio NaOH . Ci si accorge che il precipitato ottenuto prima si risolubilizza, si riscioglie, e la soluzione sarà di nuovo limpida e incolore. Ciò succede perché avevamo la specie neutra $\text{Al}(\text{OH})_3$ e ora si è formata la specie $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, cioè un anione. Tale complesso si forma grazie all' OH^- proveniente dall' NaOH , quindi adesso in soluzione abbiamo lo ione Na^+ e lo ione $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Abbiamo cioè formato un sale complesso di sodio detto *alluminato di sodio*, perché abbiamo formato un complesso con lo ione alluminio al centro di un tetraedro i cui quattro vertici sono occupati dagli ossigeni dei gruppi OH^- , il quale ha carica totale -1.

Quindi con l'ammoniaca abbiamo ottenuto un precipitato, con l' NaOH lo abbiamo sciolto.

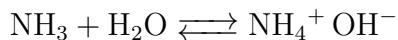
Se infine aggiungiamo un acido forte, ad esempio HCl , succede che si forma di nuovo il precipitato, ossia l'idrossido di alluminio ottenuto si scioglie in NaOH e riprecipita in acido cloridrico. Questo comportamento ci indica che l'idrossido di alluminio è un composto anfotero. Infatti esso si scioglie in una base forte, cioè si comporta da acido di Lewis, e di fatto accetta un doppietto di elettroni, mentre la specie OH^- proveniente da NaOH è la base di Lewis che dona elettroni. In questo modo si forma il sale $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Se invece aggiungiamo un acido forte l'idrossido di alluminio diventa una base di Brønsted, perché forma un sale di alluminio che si scioglie in acqua.

Abbiamo quindi una specie che, a seconda che si usi un acido o una base, assume il comportamento necessario per il partner, cioè a volte si comporta da acido di Lewis, altre da base di Brönsted.

Vediamo di spiegare in altri termini.

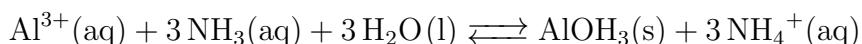
Se in acqua abbiamo un sale del tipo AlX , esso sarà dissociato in ioni Al^{3+} e X^{3-} .

Quando aggiungiamo ammoniaca in acqua avviene la reazione



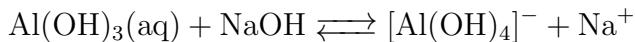
Questi ioni OH^- che si formano vanno a legarsi con gli ioni Al^{3+} , formando l'idrossido di alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La reazione che effettivamente avviene è



A questo punto ci sono due possibilità: o aggiungiamo una base forte o aggiungiamo un acido forte.

1) Aggiungiamo una base forte, ad esempio idrossido di sodio NaOH . La reazione che avviene sarà



In essa l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha assorbito una coppia di elettroni (se ci pensiamo, sull' OH^- c'è un doppietto), quindi si è comportato da acido di Lewis

2) Aggiungiamo invece un acido forte, ad esempio acido cloridrico



Siccome l' HCl cede protoni, ci deve essere qualcuno che li accetta, ossia l' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ma se assorbe protoni allora è una base di Brönsted.

Altri esempi

Forma acida	Forma anfiprotica	Forma basica
H_2S (acido solfidrico o solfuro di idrogeno)	HS^- (ione idrogeno solfuro)	S^{2-} (ione solfuro)
H_3PO_4 (acido fosforico)	$\begin{cases} \text{H}_2\text{PO}_4^- & (\text{ione diidrogeno fosfato}) \\ \text{HPO}_4^{2-} & (\text{ione idrogeno fosfato}) \end{cases}$	PO_4^{3-} (ione fosfato)
H_2CO_3 (acido carbonico)	HCO_3^- (ione idrogeno carbonato o ione bicarbonato)	CO_3^{2-} (ione carbonato)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (acido ossalico)	HC_2O_4^- (ione idrogeno ossalato)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ione ossalato)

Concentriamoci sulle forme basiche:

- Lo ione solfuro S^{2-} è una base. Infatti se mettessimo un suo sale in acqua come ad esempio solfuro di sodio Na_2S , questo si dissocerebbe in 2Na^+ e S^{2-} . Quest'ultimo ione strapperebbe protoni all'acqua per formare la specie HS^- e lasciando lo ione OH^- . Nei fatti quindi tale specie si sta comportando da base;

- Lo ione fosfato PO_4^{3-} può strappare uno o più protoni all'acqua. Ogni volta che ne strappa uno resta uno ione OH^- in eccesso. Si comporta quindi da base;
- Ione carbonato CO_3^{2-} : analogo al solfuro;
- Ione ossalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: analogo al solfuro.

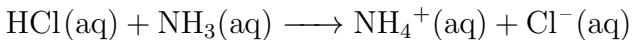
Questi ioni non possono rientrare nella definizione di Arrhenius secondo cui una base è una specie in grado di cedere ioni OH^- in soluzione, in quanto essi non sono presenti nelle specie appena viste.

Ne segue che etichettare basica una specie non significa che necessariamente gli ioni OH^- debbano essere presenti in quella specie. Ne sono un esempio questi ioni, che diventano basi se sciolti in acqua. Viceversa, se mettiamo i sali (apparentemente neutri) in soluzione, questa diventa basica.

7.3 Reazioni acido-base

Reazioni in cui mettiamo a reagire un acido e una base.

7.3.1 Esempi



(Nota: sia accanto all'acido cloridrico che all'ammoniaca c'è scritto acquoso (aq), perché entrambe le specie sono gas. Noi li facciamo gorgogliare in acqua, ottenendo delle soluzioni acquose dell'acido e della base. Stiamo quindi immaginando di avere due soluzioni acquose che mescoleremo insieme)

Questa reazione produce lo ione NH_4^+ , in quanto l'acido cloridrico è un acido forte, totalmente dissociato, quindi con HCl(aq) intendiamo ione H^+ e ione Cl^- ; non è così invece per l'ammoniaca che è una base debole. Lo ione H^+ dell' HCl , già dissociato, protona l'ammoniaca grazie al doppietto presente sull'azoto dell' NH_3 (infatti tale doppietto è adatto a legare questo ulteriore protone), formando lo ione NH_4^+ , mentre dall' HCl resta lo ione cloruro Cl^- .

Questa è una reazione acido-base, per cui si forma un sale che è il cloruro di ammonio, il quale in acqua, come tutti gli elettroliti forti, è totalmente dissociato, infatti nella reazione c'è una singola freccia. Va poi da ricordare che tutti i sali sono elettroliti forti per definizione.



L'acido acetico in acqua si dissocia, liberando un protone che si somma all'acqua usando il doppietto dell'ossigeno disponibile per legarlo, formando lo ione H_3O^+ . Dell'acido resterà lo ione acetato CH_3COO^- .

Questa reazione non è tutta spostata verso destra, per cui mettiamo le doppie frecce. Infatti questa seconda reazione è la dissociazione di un acido debole.



In questa terza reazione abbiamo due acidi: acido acetico e acido perclorico. Abbiamo visto che ci sono specie anfotere, cioè che si comportano o da acido o da base a seconda

del partner. Da un punto di vista formale allora, possiamo "forzare la mano" e scegliere una specie etichettata acida per dimostrare che anch'essa può comportarsi da base se in presenza di un acido estremamente più forte: sebbene l'acido acetico sia un acido, se è in soluzione con un acido molto più forte (l'acido perclorico è l'acido più forte che esista) anziché dissociarsi cedendo un protone e rimanendo ione acetato vedrà l' HClO_4^- cedere un protone, formando lo ione ClO_4^- . Questo protone si somma all'acido acetico ottenendo la specie $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, ione acidioacetato. Quindi in questa reazione, avendo forzato molto, l'acido acetico si è comportato da base, perché ha accettato il protone. Attenzione! Ciò non implica che l'acido acetico sia un anfolita. Questo esempio serve solo a far vedere come non potremmo dire in assoluto che specie sia acida o basica se prima non vediamo quale sia il partner, visto che stiamo parlando di reazioni acido-base: se è messo in acqua, l'acido acetico si comporta da acido, se è messo in una soluzione di acido perclorico si comporta da base.

Vediamo ora altre reazioni

Nome	Acido 1		Base 2		Base 1		Acido 2
Acido cloridrico	HCl	+	H_2O	\rightleftharpoons	Cl^-	+	H_3O^+
Acido nitrico	HNO_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NO_3^-	+	H_3O^+
Acido carbonico	H_2CO_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCO_3^-	+	H_3O^+
Acido acetico	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3CO_2^-	+	H_3O^+
Acido cianidrico	HCN	+	H_2O	\rightleftharpoons	CN^-	+	H_3O^+
Acido solfidrico	H_2S	+	H_2O	\rightleftharpoons	HS^-	+	H_3O^+
Ammoniaca	H_2O	+	NH_3	\rightleftharpoons	OH^-	+	NH_4^+
Ione carbonato	H_2O	+	CO_3^{2-}	\rightleftharpoons	OH^-	+	HCO_3^-
Acqua	H_2O	+	H_2O	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+

Nelle reazioni ci devono essere almeno due partner, perché non esiste un acido se non c'è una base, cioè se una specie cede protoni è indispensabile che ci sia un'altra specie che li acquisti, quindi sia a sinistra che a destra della reazione devono esserci almeno due composti.

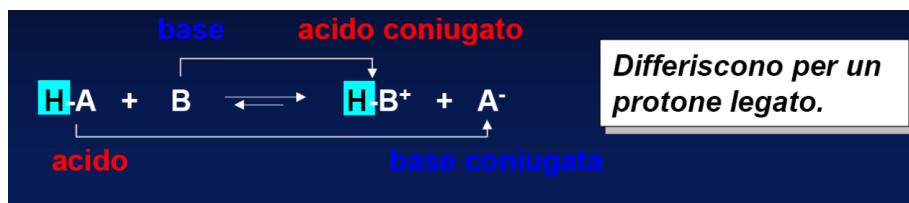
Nelle prime sei reazioni l'acqua si comporta da base, acquistando un protone e divenendo ione H_3O^+ , specie che a sua volta potrà cedere un protone, quindi è un acido. Chiaramente lo ione che resta dalla dissociazione dell'acido sarà la base coniugata.

Nelle due successive l'acqua è in presenza di basi, per cui si comporta da acido, dunque sarà la specie che cede il protone, dando lo ione OH^- in soluzione che è la base coniugata. Nell'ultima reazione vediamo che due molecole d'acqua danno luogo ad uno ione H_3O^+ e ad uno ione OH^- . Approfondiremo.

7.3.2 Sistemi acido-base secondo Brönsted

Per generalizzare il comportamento che abbiamo descritto non possiamo parlare di acido o di base, ma di sistemi acido-base.

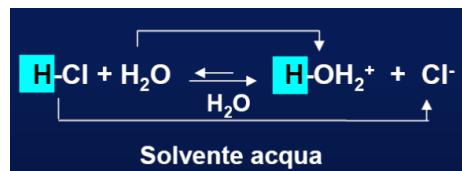
Dato che gli acidi cedono protoni, li etichettiamo con H-A e con H^+ indichiamo il protone e con A^- ciò che resta. Etichettiamo invece con B la base, che sarà tale se e solo potrà acquistare il protone:



Con questo simbolismo quindi avremo sempre a sinistra un acido e una base, mentre a destra avremo la base coniugata dell'acido e l'acido coniugato della base, cioè a sinistra avremo le specie che vogliamo far reagire e a destra le loro specie coniugate.

Va da notare che la differenza tra specie coniugate è di un protone: $\text{H} - \text{A}$ e A^- differiscono per un protone, così come B e B^+ .

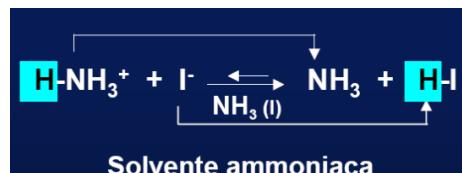
ES.1



HCl è l'acido, Cl^- è la base coniugata, la quale vi differisce per un protone.

H_2O accetterà questo protone e quindi sarà una base mentre il suo acido coniugato è H_3O^+ , da cui differisce per un protone.

ES.2



Qui come reagenti abbiamo ione ammonio e ione ioduro.

Lo ione ammonio ha un protone in più rispetto all'ammoniaca, il quale può essere ceduto. Quindi NH_4^+ è un acido e la sua base coniugata è NH_3 .

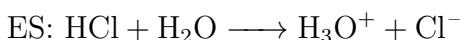
Se lo ione ammonio cede un protone, serve una base che lo accetti: lo ione ioduro I^- , che accetta il protone diventando acido iodidrico HI , che sarà l'acido coniugato.

Tra l'altro questa reazione non avviene in acqua: il solvente è l'ammoniaca che sarà in eccesso.

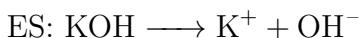
Ancora una volta ribadiamo quindi che non si può parlare di acidi e basi, ma di sistemi acido-base.

Facciamo adesso un ripasso della differenza tra specie forti e deboli:

- **Acidi forti:** si dissociano totalmente



- **Basi forti:** si dissociano totalmente



- **Acidi deboli:** non si dissociano del tutto



- **Basi deboli:** non si dissociano del tutto



Per poter valutare se una specie sia forte o debole, cioè se sia totalmente o parzialmente dissociata, dobbiamo andare a verificare il valore della costante di equilibrio. Se essa ha un valore piccolo significa che c'è stata poca dissociazione, fatto indicato dalla doppia freccia nelle reazioni. Se invece ha un valore grande allora la specie chimica sarà totalmente dissociata.

Vediamo le costanti di dissociazione per i casi deboli, che si calcolano come il rapporto tra il prodotto della concentrazione dei prodotti elevate ciascuna per il proprio coefficiente stechiometrico e la concentrazione del reagente all'equilibrio elevata per il suo coefficiente stechiometrico:

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} , \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \neq 0$$

Il denominatore è diverso da zero perché all'equilibrio questa specie è ancora largamente indissociata.

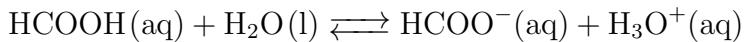
Per il caso della base si ha

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} , \quad [\text{NH}_3] \neq 0$$

In tali espressioni manca la concentrazione dell'acqua, a breve spiegheremo perché.

7.3.3 Forza degli acidi e delle basi

ES.



L'acido formico in acqua dà lo ione formiato, e il protone che si libera si associa all'acqua per formare H_3O^+ .

Per vedere quanto è avvenuta la dissociazione dobbiamo leggere i valori delle costanti. Ma come otteniamo i valori?

Nei vari esempi che abbiamo visto, partiamo da sistemi neutri e otteniamo degli ioni in soluzione. Sappiamo però che se in soluzione acquosa abbiamo ioni la soluzione condurrà elettricità, solo che i portatori di carica saranno gli ioni anziché gli elettroni. Quindi a partire da misure di conducibilità possiamo risalire alla quantità di ioni che abbiamo in soluzione, ossia possiamo sapere quanto si dissocia una specie chimica tramite misure elettriche.

Per l'esempio di sopra, la costante di dissociazione si potrà scrivere come

$$k = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$$

Cerchiamo di capire la seconda espressione.

Consideriamo le quantità in gioco prima e dopo la reazione. Se inizialmente abbiamo una mole di acido formico, abbiamo però 0 moli di ione formiato e di H_3O^+ . Appena la specie si dissocia, avremo α moli per entrambi gli ioni. Ovviamente sarà $\alpha < 1$, altrimenti significherebbe che si è dissociato totalmente, quindi all'equilibrio ci saranno $1 - \alpha$ moli di reagente. Va da notare che α lo abbiamo già incontrato: è il grado di dissociazione. Ogni molecola di acido che si dissocia produce una molecola di formiato e una di H_3O^+ , quindi la concentrazione dei prodotti sarà α^2 , mentre quella dei reagenti $1 - \alpha$. Se però non partissimo da una mole, bensì da una concentrazione c , ogni quantità andrebbe moltiplicata per c . In questo modo avremo c^2/c come fattore, ovvero basta moltiplicare per c .

α si ottiene da misure di conducibilità.

In questo modo misuriamo le costanti di dissociazione. Si trova ad esempio

- $\text{HClO}_4: k = 10^3$
- $\text{HNO}_3: k = 24$
- $\text{CH}_3\text{COOH}: k = 1.8 \cdot 10^{-5}$
- $\text{CH}_2\text{ClCOOH}: k = 1.4 \cdot 10^{-3}$

Se nell'acido acetico sostituiamo un idrogeno del gruppo CH_3 con un atomo di cloro, il quale è molto elettronegativo, anziché un gruppo CH_3 avremo un gruppo CH_2Cl . Dato che il cloro è elettronegativo, esso tenderà ad attirare la carica verso questo gruppo, quindi il legame OH, che è quello che si romperà permettendo la dissociazione e quindi la perdita del protone, sarà impoverito di elettroni, quindi romperlo sarà più facile rispetto al caso precedente laddove il cloro manca, quindi la costante cresce.

- $\text{CHCl}_2\text{COOH}: k = 5 \cdot 10^{-2}$

Se sostituiamo un ulteriore idrogeno con un altro atomo di cloro, avremo il gruppo CHCl_2 che comporta un maggiore spostamento di carica verso questo gruppo, quindi un legame OH con meno carica dunque più indebolito. Il protone si libererà più facilmente: la costante cresce.

- $\text{CCl}_3\text{COOH}: k = 2 \cdot 10^{-1}$

Se sostituiamo tutti e tre gli atomi di idrogeno con tre clori, la costante crescerebbe ancora di più

- $\text{HSO}_4^-: k = 10^{-2}$
- $\text{NaOH}: k$ troppo grande
- $\text{AgOH}: k = 1.1 \cdot 10^{-4}$
- $\text{NH}_3: k = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Questi valori ci fanno capire se un elettrolita, un acido o una base sia forte o debole. Consideriamo l'acido perclorico HClO_4 e la sua base coniugata, lo ione perclorato. Notiamo che la costante acida è molto grande, mentre quella basica è molto piccola. C'è quindi una inversa proporzionalità tra la k_a di una specie e la k_b della sua specie coniugata (vale per tutte le specie).

7.3.4 Autodissociazione dell'acqua

Abbiamo visto la reazione



In essa stiamo immaginando di avere soltanto acqua a disposizione. Ciononostante l'acqua si autodissocia producendo, tramite un equilibrio, un po' di ioni H_3O^+ e un po' di ioni OH^- .

Se così fosse l'acqua pura dovrebbe condurre. Con una misura di conducibilità possiamo risalire alla concentrazione di questi ioni. Vedremo che essa è molto piccola, per cui l'autodissociazione dell'acqua sarà trascurabile.

La costante è data da

$$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \implies k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} (= 1.8 \cdot 10^{-16})$$

$$\implies k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_w$$

Poniamo k_w il prodotto di k per la concentrazione dell'acqua all'equilibrio al quadrato, che si vede essere pari anche al prodotto della concentrazione dello ione H_3O^+ per quella dello ione OH^- . Inoltre quest'ultime due concentrazioni saranno uguali, perché ogni due molecole di acqua si producono uno ione H_3O^+ e uno ione OH^- . Si trova infatti che entrambe sono pari a 10^{-7} mol/L.

Va da notare che se le quantità degli ioni sono uguali, non ci sarà un eccesso di H_3O^+ che porta l'acqua ad essere acida né un eccesso di ioni OH^- che porta l'acqua ad essere basica: l'acqua è neutra, poiché questi ioni hanno stessa concentrazione.

Visto che sono a moltiplicare, a 25°C e 1 atm (condizioni standard) avremo che

$$k_w = 10^{-7} \text{ (mol/L)} \cdot 10^{-7} \text{ (mol/L)} = 10^{-14}$$

Ossia in condizioni standard si ha autodissociazione dell'acqua con produzione di 10^{-7} moli di ioni OH^- . Ciò significa che l'acqua purissima mostra una piccola conducibilità.

7.3.5 Il pH

È evidente che la costante di dissociazione, fissata la temperatura, resta costante. Poiché è definita come un rapporto, il numeratore e il denominatore possono cambiare, ma il loro rapporto deve restare costante.

In questo caso però abbiamo k_w , in cui non c'è denominatore e che deve essere pari a 10^{-14} . Se ad esempio aggiungiamo un acido, aumenterà la concentrazione degli ioni H_3O^+ e diminuirà quella degli ioni OH^- , perché il loro prodotto deve valere 10^{-14} . In altre parole, il prodotto $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ resta costante: se cambia una concentrazione dovrà cambiare anche l'altra affinché il prodotto si mantenga costante.

Si ottengono tuttavia numeri piccolissimi, non comodi da usare quando vogliamo sapere quanto ione H_3O^+ o ione OH^- ci sia in una soluzione. È più conveniente allora ragionare con i loro logaritmi (in base 10). Si ha che

$$\log \left(\frac{1}{k_w} \right) = \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) + \log \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right) = \log \frac{1}{10^{-14}} = 14$$

Se indichiamo con p l'operazione di calcolo del logaritmo dell'inverso avremo

$$pk = \log \frac{1}{k}; \quad pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]}; \quad pOH = \log \frac{1}{[OH^-]};$$

$$\Rightarrow pH + pOH = 14$$

Eccoci quindi arrivati alla definizione di pH, che nasce dalla scomodità nell'usare numeri molto piccoli dati dalle concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- , per cui usiamo i logaritmi degli inversi delle concentrazioni. ($pH = -\log[H_3O^+]$)

Le reazioni acido-base, cioè quelle in cui una specie cede un protone e l'altro l'acquista, sono molto veloci: hanno tempi di reazione di 10^{-9} secondi. Pertanto la concentrazione degli ioni H_3O^+ e OH^- si definiscono quasi subito, senza cambiare nel tempo.

Inoltre, dato che $pH + pOH = 14$, da un punto di vista operativo si fissa una scala da 0 a 14. Diciamo operativa perché il pH può assumere anche valori minori di zero o maggiori di 14. Infatti se ad esempio avessimo H_3O^+ 1 M, (il che significa avere preso una mole di acido e averla messa in una soluzione il cui volume totale sia di 1 L), avremmo che $pH = \log(\frac{1}{1}) = \log 1 = 0$, mentre se avessimo una soluzione più concentrata con ad esempio H_3O^+ 3 M, avremmo che $pH = \log(\frac{1}{3}) = -0.477$, cioè troveremmo un valore negativo.



Abbiamo visto che la concentrazione di H_3O^+ nell'acqua pura è 10^{-7} , il che significa $pH = \log(\frac{1}{10^{-7}}) = 7$, cioè l'acqua pura ha pH pari a 7, pertanto tutto ciò che ha tale valore di pH è neutro, in quanto diciamo che l'acqua pura è neutra, dato che il numero di ioni H_3O^+ è uguale al numero di ioni OH^- . Quindi pH neutro significa pH pari a 7. Se la concentrazione dello ione H_3O^+ aumenta, ad esempio da 10^{-7} a 10^{-5} , avremo che pH=5. Ne segue che più è concentrato l'acido che stiamo mettendo, più si abbassa il valore del pH, quindi man mano che diminuisce il valore del pH aumenta l'acidità.

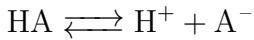
Attenzione! Se ad esempio si ha pH=2, ciò significa pOH=12, quindi un valore elevato del pOH significa ambiente acido, non basico. Al contrario, affinché una specie sia basica si deve avere pH > 7. Ovviamente se ad esempio avessimo pH=12 sarà pOH=2. Per non confonderli faremo sempre riferimento al pH, quindi se si tratta di una specie acida calcoliamo direttamente il pH, se si tratta di una specie basica calcoliamo prima il pOH, poi facciamo $14 - pOH$ per ottenere il pH e poter dire, se questo è maggiore di 7, che quella specie era basica.

Definizioni: pH e pk_a

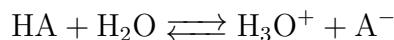
- $pH = -\log [H^+] = -\log H_3O^+$
- $pOH = -\log [OH^-]$
- $pk_a = \log k_a$
- $pk_b = \log k_b$

Definizioni: pOH e Pk_w

- $p\text{OH} = -\log [\text{OH}^-]$
- $\text{pH} + \text{pOH} = -\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log [\text{H}^+][\text{OH}^-] = -\log k_w = k_w = 14$

Definizioni: pk_a vs pk_b 

In questa reazione abbiamo un acido che si dissocia in $\text{H}^+ + \text{A}^-$. Correttamente dovremmo scrivere



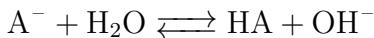
Per questa prima specie calcoliamo k_a , data da

$$k_a = \left(\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

Se ad esempio HA fosse l'acido acetico, e anziché metterlo in acqua prendessimo un suo sale come l'acetato di sodio, quest'ultimo, come tutti i sali, si dissocerà totalmente in ioni acetato e ione Na^+ . Lo ione acetato è la base coniugata dell'acido acetico, in quanto è ottenuto a partire da questo togliendo un protone.

Che succede alla base coniugata di un qualunque acido?

Va da ricordare che se l'acido è debole, la sua base coniugata è forte. Ne segue che la k_b è grande.



Se mettiamo lo ione A^- (ione acetato nel nostro esempio), questo strappa un protone all'acqua perché è una base forte, formando la specie HA che in teoria è un acido, ma se non si dissocia non manifesta le proprietà acide.

Avendo tolto un protone ad H_2O , ci sarà rimasto un eccesso di OH^- . Abbiamo quindi scoperto che avevamo messo in acqua un sale neutro e la reazione è basica. Questo perché le basi coniugate degli acidi deboli sono basi forti.

Ciò che succede è che quando mettiamo un sale neutro in acqua questo si dissocia, l'anione poi strappa un protone all'acqua e libera ioni OH^- , ottenendo così una soluzione basica.

Ci sarà allora una costante basica, pari a

$$k_b = \left(\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

Consideriamo ora il prodotto di k_a e k_b

$$k_a \cdot k_b = \left(\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \cdot \left(\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

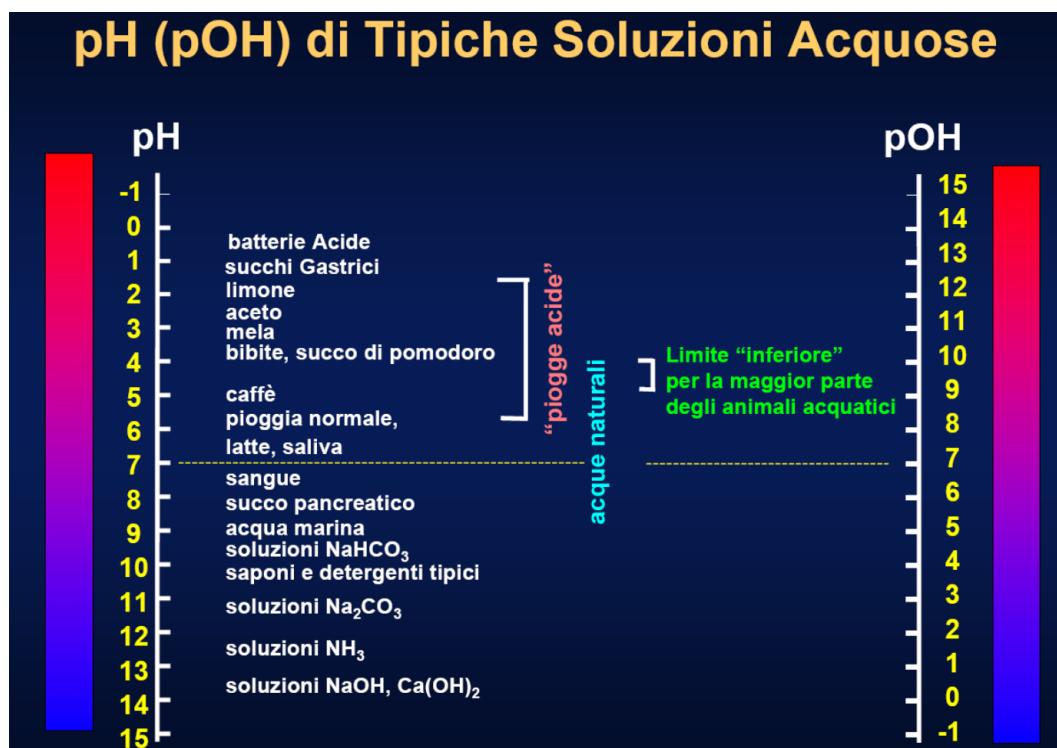
$$\implies k_a \cdot k_b = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \equiv k_w$$

Ecco perché se una cresce l'altra diminuisce: perché il loro prodotto deve essere pari a 10^{-14} sempre.

Quindi il prodotto della costante di un acido e della costante della sua base coniugata darà sempre il prodotto ionico dell'acqua k_w , per cui si avrà sempre che se l'acido è debole la base coniugata sarà forte, mentre se l'acido è forte la sua base coniugata sarà debole.

Esempi:

- L'acido fluoridrico ha costante $k_a = 7.2 \cdot 10^{-4}$. La sua base coniugata, lo ione fluoruro F^- , avrà una costante k_b complementare per arrivare a 10^{-14} , infatti $k_b = 1.4 \cdot 10^{-11}$. Se ad esempio mettessimo fluoruro di sodio in soluzione, lo ione F^- strapperà all'acqua un protone per formare nuovamente HF, che restando indissociato non manifesterà le sue proprietà, mentre l'acqua, avendo perso un protone, sarà diventata OH^- e quindi la soluzione sarà basica;
- Acido nitroso HNO_3 $k_a = 4.5 \cdot 10^{-4}$, ione nitrato NO_3^- $k_b = 2.2 \cdot 10^{-11}$
- Acido solforoso $k_a = 1.2 \cdot 10^{-2}$

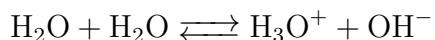


- La pioggia normale ha un pH appena inferiore a 6 perché l'anidride carbonica dell'aria si scioglie nella pioggia dando acido carbonico: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$. La pioggia diventa acida se nell'atmosfera viene immersa anidride solforosa SO_2 , che reagendo con l'umidità dell'aria diventa acido solforoso H_2SO_3 , oppure si ossida con l'ossigeno per diventare SO_3 e poi acido solforico H_2SO_4 con l'acqua. Con piogge acide intendiamo piogge con pH inferiore a 6;
- La caffeina è una base, ma il caffè è acido;
- Il sangue ha pH 7.2. Se si arriva a 6.9 si muore;

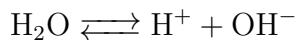
- Il bicarbonato di sodio NaHCO_3 è basico, ma lo assumiamo se abbiamo acidità perché in quanto sale è totalmente dissociato in Na^+ , che resta tale in acqua, e in HCO_3^- . Quest'ultima specie strappa un protone all'acqua, diventando H_2CO_3 . Nell'acqua restano gli ioni OH^- , che neutralizzano gli ioni H_3O^+ formando l'acqua;
- Il carbonato di sodio è ancora più basico. Infatti lo ione CO_3^{2-} strappa parecchi protoni all'acqua, liberando così ioni OH^- ;
- La coca cola contiene acido ortofosforico H_3PO_4 , per cui è molto acida.

7.3.6 Perché nel calcolo delle costanti di equilibrio non compare la concentrazione dell'acqua?

Torniamo a considerare l'equilibrio dell'autodissociazione dell'acqua:



Tale equilibrio viene descritto in modo semplificato considerando una sola molecola d'acqua:



La costante di equilibrio di tale reazione, a 25°C, vale

$$k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Essendo così piccola, le molecole d'acqua che si sono dissociate saranno un numero piccolissimo. Ne segue che possiamo immaginare che all'equilibrio il numero di molecole di acqua sia uguale a quello che si ha prima che avvenga. Potendo fare questa assunzione, si ingloba la concentrazione dell'acqua pura (la quale è un valore noto: essa vale 55.55 mol/L) nella costante e si calcola il nuovo valore k_w :

$$k_w = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.55 = 10^{-14}$$

Ciò si fa in tutte le reazioni, quindi i valori di costanti che leggiamo sono valori di k_w e al denominatore non compare il termine $[\text{H}_2\text{O}]$.

7.4 Titolazioni

La titolazione è una tipica operazione dell'analisi chimica che consiste nel determinare la concentrazione o **titolo** di una specie chimica in soluzione, facendola reagire con una quantità nota di un dato reagente, detto **titolante**.

7.4.1 Titolazione acido forte-base forte

Si versa in un becher dell'acido e si aggiungono una o al massimo due gocce di una soluzione di una specie chiamata *indicatore*. L'indicatore è un composto che cambia colore nell'istante in cui si passa da un valore di pH ad un altro. Questo cambiamento di colore è chiamato *viraggio dell'indicatore*.

Ci sono vari tipi di indicatori. Se volessimo osservare la fine della titolazione, ossia partiamo da una soluzione acida e aggiungiamo una base, è utile un indicatore che abbia un punto di viraggio per pH pari a 7. Non è necessario che l'indicatore cambi colore esattamente a quel pH, perché ci sarà un valore di pH acido superato il quale, con appena qualche goccia di base, si raggiunge l'equivalenza. Gli indicatori sono dunque delle sostanze che cambiano colore in modo visibile ai nostri occhi e forniscono indicazioni sul cambiamento di pH.

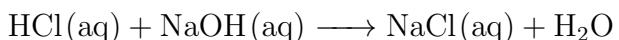
Nel caso specifico di questa reazione, conviene utilizzare come indicatore una sostanza chiamata *fenoltaleina*, o meglio soluzioni estremamente diluite (all'1%) di questa. Basta aggiungere una goccia di questa soluzione nel becher per poter osservare un cambio di colore quasi immediato. Quando?



In ambiente acido è incolore (quindi ad esempio partendo da una soluzione di acido cloridrico non vedremmo nulla), mentre per pH tra 8.5 e 9 da incolore diventa rossa, quindi avremo l'indicazione che il pH ha raggiunto tale valore al cambio di colore della soluzione. Se avessimo voluto capire invece quando si aveva l'equivalenza (cioè pH=7), potremmo pensare di aver perso questo punto di equivalenza. Vedremo che non è così: in prossimità del punto di equivalenza il pH varierà in modo repentino, con piccolissime aggiunte; al contrario, quando si è lontani dal punto di equivalenza il pH cambierà molto poco pur aggiungendo, se partiamo da una soluzione acida, parecchia base. D'altronde, avendo definito il pH come il logaritmo dell'inverso della concentrazione degli ioni H_3O^+

di una soluzione, ci aspettiamo un andamento logaritmico e non lineare per il pH dopo l'aggiunta di una base.

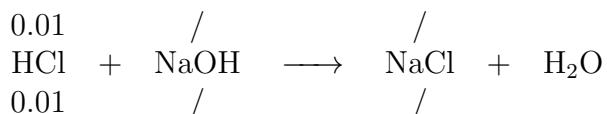
Immaginiamo di avere due soluzioni in due becher diversi. Nel primo abbiamo 100 mL di HCl 0.1 N (nota: per l'HCl normalità e molarità coincidono). Aggiungiamo in esso la prima goccia di indicatore e poi aggiungiamo lentamente NaOH 0.1 N¹. In questo caso, se partiamo da 100 mL di acido cloridrico 0.1 N, quando avremo aggiunto 100 mL di idrossido di sodio 0.1 N (quindi stessi volumi e stesse concentrazioni) non avremo più né acido né base perché si saranno neutralizzati totalmente formando cloruro di sodio:



Va da ricordare che HCl acquoso, visto che si tratta di un acido forte, significa ione H_3O^+ e ione Cl^- totalmente dissociati. Analogamente NaOH acquoso, visto che si tratta di una base forte, significa ione Na^+ e ione OH^- totalmente dissociati. Ma anche il cloruro di sodio, essendo un sale e quindi un elettrolita forte, sarà totalmente dissociato in Na^+ e Cl^- . Ne segue che l'unica vera reazione che sta venendo è la formazione di acqua: lo ione H^+ dell'acido cloridrico e lo ione OH^- dell'NaOH danno luogo ad H_2O , mentre gli altri ioni restano dissociati prima e dopo la reazione.

Quant'è il pH della soluzione iniziale?

Inizialmente abbiamo solo acido cloridrico. Scriviamo sopra la reazione le quantità iniziali, sotto quelle finali:



(Non c'è base con cui reagire, quindi le moli finali sono uguali a quelle iniziali)

All'inizio abbiamo 100 mL di HCl 0.1 N, il che significa (in questo caso in cui moli ed equivalenti coincidono) 0.1 moli in un litro di soluzione, quindi per sapere quante moli (o equivalenti) abbiamo in 1 mL dobbiamo dividere per 1000.

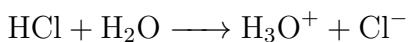
Per sapere gli equivalenti totali dobbiamo fare

$$\frac{0.1}{1000} \cdot 100$$

Per avere il pH prima di aggiungere base non è necessario nemmeno questo calcolo perché abbiamo già la concentrazione. Infatti il pH è definito come

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Va da ricordare che l'acido cloridrico in acqua darà luogo a ioni H_3O^+ e ioni Cl^- :



Essendo un acido forte, tale reazione è compiuta da tutto l'acido. Ne segue che la concentrazione degli ioni H_3O^+ corrisponde alla concentrazione dell'acido cloridrico. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è espressa come equivalenti/litro, che abbiamo già. Quindi il pH sarà

¹Ovviamente non è necessario scegliere stesse concentrazioni, le usiamo per comodità di calcolo.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{0.1} = \log 10 = 1$$

Quindi ancora prima di iniziare l'aggiunta della base abbiamo una soluzione che ha pH pari a 1.

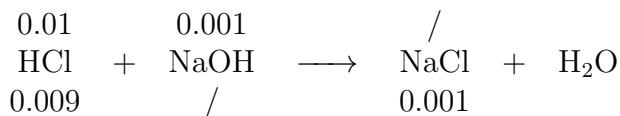
A questo punto facciamo la prima aggiunta. Queste vanno fatte lentamente, quindi inizialmente aggiungiamo 10 mL di base. Dopo averli aggiunti calcoliamo il pH.

Torniamo alla reazione. Gli equivalenti iniziali di HCl erano 0.01 eq. Quanti equivalenti (o moli) ci sono in 10 mL di base? Il calcolo è lo stesso:

$$\frac{0.1}{1000} \cdot 10 = 10^{-3} = 0.001 \text{ eq}$$

Quindi, dopo la prima aggiunta e prima della reazione, abbiamo 0.01 eq di HCl e 0.001 eq di NaOH. Ci accorgiamo che quest'ultimo è in difetto, quindi sarà tutto consumato per produrre cloruro di sodio. Ne segue che avremo 10^{-3} moli di NaCl, mentre di HCl ne resterà la differenza, cioè $9 \cdot 10^{-3}$ moli.

Schematizzando, i valori prima e dopo saranno



Calcoliamo la concentrazione di questa soluzione.

Non abbiamo base, abbiamo solo l'acido di cui ci sono $9 \cdot 10^{-3}$ moli. Esse stanno in un volume di 110 mL, quindi la molarità (e dunque la normalità) sarà data da

$$M = 9 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{110} = 8.1818 \cdot 10^{-2}$$

Questa è la molarità della soluzione acida, perché la base è scomparsa e abbiamo solo acido cloridrico. Il calcolo da fare sarà allora

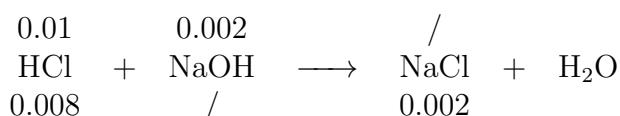
$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{8.1818 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.09$$

A questo punto aggiungiamo 20 mL di NaOH, considerando però la quantità di acido di partenza.

Calcoliamo le moli di NaOH

$$n = \frac{0.1}{1000} \cdot 20 = 2 \cdot 10^{-3}$$

L'NaOH è in difetto e formerà 0.002 moli di sale. Di acido ce ne rimangono 0.008 moli



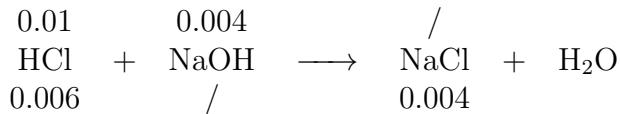
La molarità sarà

$$M = 8 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{120} = 6.6667 \cdot 10^{-2}$$

La soluzione è ancora acida, pertanto

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{6.6667 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.18$$

Adesso aggiungiamo 40 mL di base. Le moli di NaOH saranno $4 \cdot 10^{-3}$ (calcolate come prima), per cui la base continua ad essere in difetto, quindi viene neutralizzata totalmente, dando $4 \cdot 10^{-3}$ moli di sale. Ci restano 0.006 moli di acido:



La molarità sarà

$$M = 6 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{140} = 4.2857 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{4.2857 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.37$$

Aggiungiamo 50 mL di NaOH 0.1 N. A questo punto arriviamo a metà della titolazione. Si ottengono 0.005 moli di sale e restano 0.005 moli di acido



$$M = 5 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{150} = 3.333 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{3.333 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.48$$

Notiamo che, pur avendo neutralizzato metà dell'acido di partenza, il pH non è aumentato nemmeno di mezza unità.

Calcoliamo il pH dopo aver aggiunto 80 mL di base.

Abbiamo aggiunto 0.008 equivalenti (o moli) di base, che sono ancora in difetto, quindi vanno via producendo 0.008 moli di sale e ci restano 0.002 moli di acido:



La molarità dell'acido sarà

$$M = 2 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{180} = 1.1111 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{1.1111 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.95$$

Aggiungiamo 90 mL di base, che significa 0.009 moli. Essendo in difetto, l'NaOH va tutto via e dà 0.009 moli di sale e restano 0.001 moli di acido:



La concentrazione è

$$M = 1 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{190} = 5.2632 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{5.2632 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.28$$

Aggiungiamo adesso 95 mL, cioè $9.5 \cdot 10^{-3}$ moli di base, che sono in difetto e producono $9.5 \cdot 10^{-3}$ moli di sale. Restano $5 \cdot 10^{-4}$ moli di acido.



$$M = 5 \cdot 10^{-4} \frac{1000}{195} = 2.5641 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.5641 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.59$$

Andiamo a 99 mL. Avremo $9.9 \cdot 10^{-3}$ moli di base e quindi $1.0 \cdot 10^{-4}$ moli di acido



$$M = 1.0 \cdot 10^{-4} \frac{1000}{199} = 5.0251 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{5.0251 \cdot 10^{-4}} \right) = 3.30$$

Aggiungiamo 99.5 mL. Le moli di base saranno $9.95 \cdot 10^{-3}$. Siamo ancora in difetto, quindi avremo $9.95 \cdot 10^{-3}$ moli di sale e restano $5 \cdot 10^{-5}$ moli di acido



$$M = 5.0 \cdot 10^{-5} \frac{1000}{199.5} = 2.5063 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.5063 \cdot 10^{-4}} \right) = 3.60$$

Aggiungiamo 99.9 mL. Le moli di base saranno $9.99 \cdot 10^{-3}$. La base continua ad essere in difetto e produrrà $9.99 \cdot 10^{-3}$ moli di sale. Resteranno $1 \cdot 10^{-5}$ moli di acido



$$M = 1 \cdot 10^{-5} \frac{1000}{199.9} = 5.0025 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{5.0025 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.30$$

Gli strumenti che usiamo per aggiungere la base si chiamano burette. Esse hanno la precisione di 0.1 mL. Il loro rubinetto può però essere aperto in modo tale da fare scendere la soluzione goccia a goccia e le burette sono tali che 1 mL contenga 20 gocce. Una goccia quindi contiene $1/20$ di mL, ossia il volume di una goccia è 0.05 mL.

Aggiungiamo quindi come volume della base 99.95 mL. Avremo $9.995 \cdot 10^{-3}$ moli di base e quindi anche di sale perché non abbiamo eccesso di base. Restano poi $5 \cdot 10^{-6}$ moli di acido:



$$M = 5 \cdot 10^{-6} \frac{1000}{199.95} = 2.5006 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.5006 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.60$$

Ci resta l'ultima goccia per la neutralizzazione totale, cioè aggiungiamo 100 mL di base



A questo punto la concentrazione degli ioni H_3O^+ , ossia la molarità, qual è? Non abbiamo più né acido né base e il cloruro di sodio è un sale neutro, pertanto sarà quella dell'autodissociazione dell'acqua:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$$

A questo punto riportiamo i valori del pH e dei mL di base in una tabella:

pH	mL	pH	mL
1	0	2.59	95
1.09	10	3.30	99
1.18	20	3.60	99.5
1.37	40	4.30	99.9
1.48	50	4.60	99.95
1.95	80	7	100
2.28	90		

Notiamo che all'inizio il pH cambiava pochissimo: 10 mL fanno variare il pH di meno di 0.1; 20 mL di meno di 0.2; 40 mL di meno di 0.4 e 50 mL meno di 0.5. Quando siamo arrivati a 90 mL abbiamo superato il valore di 2, perché con 80 mL il pH valeva ancora 1.95. Tra 95 mL e 99 mL, cioè 4 mL in più, il pH cambia da 2.28 a 2.59, infatti ci stiamo avvicinando alla salita logaritmica. Infine quando mancano due gocce alla neutralità il pH è 4.30, quando ne manca solamente una il pH è 4.60 e dopo avere aggiunto pure l'ultima goccia il pH è 7.

Notiamo che serve molta precisione, quindi conviene usare 4 cifre dopo la virgola approssimando la quarta cifra dopo aver letto la quinta.

Continuiamo: aggiungiamo un'ulteriore goccia, quindi si hanno 100.05 mL di base, ossia una goccia in più rispetto alla neutralità. Avremo $(0.1 \cdot 100.05)/1000 = 1.0005 \cdot 10^{-2}$ moli di base, che è in eccesso. Quindi stavolta l'acido cloridrico va via del tutto e produce 0.01 moli di sale. Restano $5 \cdot 10^{-6}$ moli di base:



La molarità sarà, calcolata rispetto all'NaOH:

$$M = 5 \cdot 10^{-6} \frac{1000}{200.5} = 2.4993 \cdot 10^{-5}$$

Avendo una base dobbiamo calcolare il pOH:

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{2.4993 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.6$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.6 = 9.40$$

Va da notare che con due gocce abbiamo avuto un salto di 6 unità di pH, ciò perché siamo in prossimità dell'equivalenza. Infatti lontano da essa sono serviti 90 mL di base per portare il pH da 1 a 2, qua invece abbiamo usato solo 0.1 mL.

Aggiungiamo un'altra goccia di base, cioè 100.1 mL di base

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \cdot 100.1}{1000} \approx 0.01001 \implies n_{\text{residue}} = 0.01001 - 0.01 = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$M = 1 \cdot 10^{-5} \frac{1000}{200.1} = 4.9975 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{4.9975 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.30 \implies \text{pH} = 14 - 4.30 = 9.70$$

Aggiungiamo 110 mL di titolante

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \cdot 110}{1000} = 0.011 \implies n_{\text{residue}} = 0.011 - 0.01 = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$M = 1 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{210} = 4.7619 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = \log\left(\frac{1}{4.7619 \cdot 10^{-3}}\right) = 2.32 \implies \text{pH} = 14 - 2.32 = 11.67$$

Aggiungiamo 120 mL di titolante

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \cdot 120}{1000} = 0.012 \implies n_{\text{residue}} = 0.012 - 0.01 = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$M = 2 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{220} = 9.0909 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = \log\left(\frac{1}{9.0909 \cdot 10^{-3}}\right) = 2.04 \implies \text{pH} = 14 - 2.04 = 11.96$$

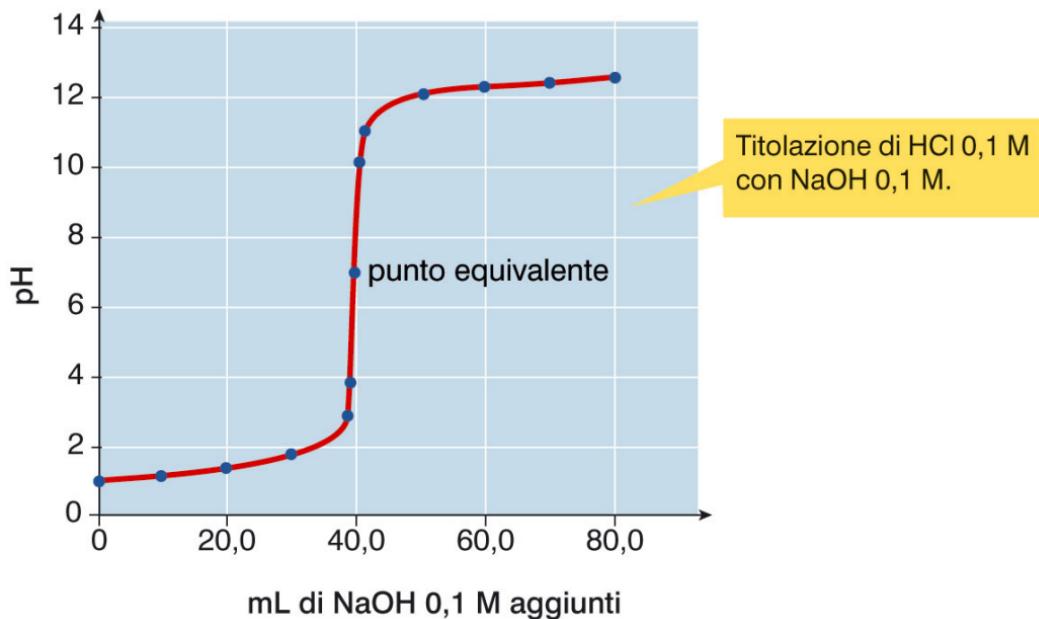
Aggiungiamo 150 mL di titolante

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \cdot 150}{1000} = 0.015 \implies n_{\text{residue}} = 0.015 - 0.01 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$M = 5 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{250} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = \log\left(\frac{1}{2 \cdot 10^{-2}}\right) = 1.69 \implies \text{pH} = 14 - 1.69 = 12.31$$

Se riportiamo i dati su un grafico avremo tale andamento:



Per questa titolazione acido forte-base forte si ha il flesso per pH=7.

Se fossimo partiti al contrario da una base e avessimo aggiunto l'acido, il pH sarebbe stato alto all'inizio, variando inizialmente poco e bruscamente poi in prossimità dell'equivalenza per poi appiattirsi di nuovo.

A questo punto capiamo che qualunque indicatore abbia un intervallo di viraggio compreso nella regione in cui il pH varia velocemente è ottimo per i nostri scopi, perché

avremo variazione di pH con poche gocce. Se inoltre sappiamo a priori quando l'indicatore vira (ad esempio la fenoltaleina vira tra 8.8 e 9), possiamo capire di quanto abbiamo ecceduto nell'aggiungere il titolante. Chiaramente bisogna essere pronti a chiudere il rubinetto appena vediamo la soluzione cambiare colore.

Sapendo quando l'indicatore vira possiamo capire quante gocce dobbiamo aggiungere o togliere per arrivare a pH pari a 7.

Affinché l'indicatore sia utile ai nostri scopi serve che il suo intervallo di viraggio sia nell'arco di 1-2 gocce.

A cosa serve questo discorso?

Se avessimo delle soluzioni di cui conosciamo precisamente la concentrazione questo lavoro non servirebbe. Se invece avessimo una soluzione di una data specie di cui non conosciamo la concentrazione, con questo metodo potremmo ottenerla, perché ciò che succede è che abbiamo un becher in cui c'è una certa quantità di una specie (acido o base che sia) e poi ne aggiungiamo un'altra, quindi conosciamo con esattezza i due volumi, quello della specie nel becher e quello che misuriamo goccia a goccia. Avremo la neutralità quando gli ioni H_3O^+ provengono esclusivamente dall'autodissociazione dell'acqua, ossia quando l'acido e la base che abbiamo aggiunto sono esattamente uguali in moli. Non appena il numero di moli è uguale a meno di una goccia, l'indicatore vira, facendo cambiare colore alla soluzione e indicandoci di fermarci.

In questa condizione valgono le espressioni

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad ; \quad M_1 V_1 = M_2 V_2$$

dove N è la normalità e M la molarità. Entrambe sono espressioni per indicare il numero di moli.

Immaginiamo di avere dell'acido cloridrico a concentrazione M_1 incognita. Di esso ne preleviamo un volume V_1 a piacere. (Attenzione! Nell'esempio la concentrazione la abbiamo, ci è stata data solo per fare meno calcoli). Andiamo allora a prendere dell' $NaOH$ della quale sia nota la concentrazione e di cui quindi conosciamo la molarità M_2 , ed iniziamo ad aggiungere pian piano il volume V_2 fino a quando la soluzione in cui è messo l'indicatore cambia colore; in quel momento chiudiamo il rubinetto e leggiamo il volume di $NaOH$ aggiunto e andiamo a calcolare M_1 .

Quindi abbiamo usato questo metodo per più motivi:

- Avere percezione di come vari il pH per aggiunte di una specie forte ad un'altra forte (cioè un acido o una base o viceversa);
- Capire quanto possiamo andare spediti nell'aggiungere il volume di titolante. Se avessimo poi già una stima di quella che è la concentrazione della specie che era nel becher, faremo attenzione arrivati al punto di viraggio aggiungendo una goccia ogni 5-10 secondi;
- Capire la sensibilità della scala del pH.

7.4.2 Acidi deboli

Come calcoliamo il pH di una specie che invece non è forte, cioè una specie di cui ne mettiamo una certa quantità ma se ne dissocia poca?

Nella reazione tra HCl e NaOH abbiamo utilizzato un criterio: la concentrazione degli ioni H_3O^+ è uguale a quella dell'HCl in eccesso (o se eravamo a destra dell'equivalenza si assumeva la concentrazione degli ioni OH^- uguale a quella dell'NaOH in eccesso). Ciò non è più vero con un acido debole. L'esempio tipico è l'acido acetico:



L'acido acetico si dissocia poco, quindi avremo una reazione di equilibrio. La costante di questa dissociazione vale $1.8 \cdot 10^{-5}$, che per definizione si esprime come

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

Dal basso valore della costante deduciamo che si dissocia poco, ma quelle poche molecole che si dissociano producono uno ione acetato e uno ione H_3O^+ ciascuna, quindi numericamente le due concentrazioni saranno sempre uguali. La costante si può allora scrivere come

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Nota: queste sono le quantità all'equilibrio, non quelle di partenza. Ne segue che al denominatore abbiamo la concentrazione dell'acido acetico rimasto.

Dunque nella dissociazione dell'acido acetico in acqua, la quantità di acido che si dissocia è estremamente piccola. Poiché il pH è dato con due cifre decimali, possiamo approssimare la concentrazione all'equilibrio con quella di partenza. Tale approssimazione ci evita un'equazione di secondo grado. Se infatti all'inizio avessimo ad esempio una mole di acido di cui se ne dissocia una quantità x , avremo x moli di ione acetato e x moli di H_3O^+ . Di acido ce ne restano $1 - x$ moli:



La costante allora diverrebbe $k = \frac{x^2}{1-x}$. Se invece partiamo da c moli avremo

$$k_a = \frac{x^2}{c-x}$$

Se però trascuriamo x al denominatore avremo

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_a \cdot c_a \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a}$$

con c_a concentrazione iniziale dell'acido.

Quindi la concentrazione degli ioni H_3O^+ è data dalla radice della costante di equilibrio dell'acido per la sua concentrazione. Ciò non avviene per gli acidi forti in cui la concentrazione dell'acido coincide con quella degli ioni H_3O^+ .

Facciamo un esempio di calcolo: immaginiamo di avere 0.12345 grammi di CH_3COOH sciolti in una soluzione di 500 mL. Calcoliamo innanzitutto la concentrazione: anche quest'acido è monoprotico, quindi normalità e molarità coincidono perché peso molecolare e peso equivalente coincidono, per cui

$$c_a = N = M = \frac{0.12345 \cdot 1000}{60.052 \cdot 500}$$

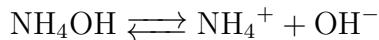
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.12345 \cdot 1000}{60.052 \cdot 500}} = 2.7204 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.7204 \cdot 10^{-4}} \right) = 3.57$$

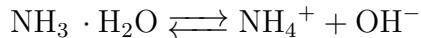
Gli acidi deboli, a parità di concentrazione con un acido forte, danno un pH meno acido.

7.4.3 Basi deboli

L'esempio classico di pH di basi deboli è il caso dell'ammoniaca NH_3 , che è un gas. Noi lavoriamo con le soluzioni ammoniacali, cioè facciamo gorgogliare questo gas dissolti in acqua. Quello che succede è che si forma l'addotto $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cioè ogni molecola di NH_3 associa una molecola d'acqua. A volte si fa la somma algebrica e si scrive NH_4OH , ma è meno corretta. Ciononostante si usa perché ci dà un'idea più diretta della dissociazione che avviene:



Useremo la prima notazione:



Questa sarà la dissociazione di tale base debole. La relativa costante di dissociazione è

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

Quanto detto per l'acido acetico vale anche per questa base: ogni molecola di ammoniaca che si dissocia produrrà uno ione ammonio NH_4^+ e uno ione OH^- , quindi le loro concentrazioni saranno numericamente sempre uguali, quindi ci basta prenderne una ed elevarla al quadrato:

$$k_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

La costante di dissociazione dell' NH_3 è pari a $1.8 \cdot 10^{-5}$, ciò significa che questa dissociazione ha un equilibrio spostato a sinistra, ossia l'ammoniaca si dissocia poco. Pertanto possiamo trascurare la quantità che si è dissociata e immaginare che all'equilibrio si abbia la concentrazione iniziale della base:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot c_b}$$

In questo modo calcoliamo prima la concentrazione degli ioni OH^- , poi il pOH e quindi il pH .

Facciamo un esempio numerico: immaginiamo di avere 25 grammi di NH₃ in un volume di 1 litro di soluzione finale. Attenzione! avremo 25 grammi della specie NH₃H₂O, quindi il peso molecolare sarà circa 35. Dunque

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{25}{35}} = 3.5857 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \log\left(\frac{1}{3.5857 \cdot 10^{-3}}\right) = 2.45 \Rightarrow \text{pH} = 11.55$$

Abbiamo quindi visto che un'acido forte mostra un pH intorno ad 1, un acido debole un pH intorno a 3 (differenza notevole perché abbiamo a che fare con una scala logaritmica). Una base debole mostra pH superiore a 11. Tuttavia osservando le espressioni per acidi e basi deboli intuiamo che le concentrazioni sono fortemente determinate dalla costante di dissociazione. Ne segue che il pH delle specie deboli è fortemente determinato dalla costante. Facciamo questo confronto perché se avessimo la necessità di ottenere una soluzione con un dato pH dobbiamo sapere qual è la specie in grado di produrci tale pH, e per fare ciò si va a vedere il valore della costante di dissociazione.

7.4.4 Reazioni di idrolisi

Se mettiamo un cucchiaino di cloruro di sodio in acqua ciò che avviene è solo la dissociazione dell'NaCl in ione Na⁺ e Cl⁻, senza che questi subiscano reazioni successive:



Se anziché avere cloruro di sodio avessimo acetato di sodio CH₃COONa cosa succederebbe?

Questo composto in acqua si dissocia in ione acetato CH₃COO⁻ e ione Na⁺



Nota: mettiamo una singola freccia perché è un sale, e i sali solubili sono tutti elettroliti forti e pertanto totalmente dissociati.

Lo ione Na⁺(aq) non darà luogo ad ulteriori reazioni perché in acqua si hanno ioni H₃O⁺ e ioni OH⁻. La specie NaOH non si potrà formare perché è una base forte quindi totalmente dissociata, cosa che porta lo ione Na⁺ e lo ione OH⁻ a non potersi riassociare.

Lo ione acetato CH₃COO⁻ invece è la base di un acido debole, per cui dà ulteriori reazioni. In particolare esso reagisce con una molecola d'acqua e dà un equilibrio (a differenza della prima reazione che è una dissociazione in cui non c'è equilibrio). Con tale reazione di equilibrio lo ione acetato strappa un protone all'acqua riformando l'acido acetico e lasciando ioni OH⁻



Si forma quindi un acido, ma la soluzione è basica. Queste reazioni sono dette di **idrolisi**, in particolare la reazione appena vista è detta **idrolisi basica**.

La soluzione sarà basica perché l'acido che si forma è indissociato, ma in soluzione abbiamo anche eccesso di ioni OH⁻.

Quello che sta succedendo è che mettiamo in acqua un sale che è neutro (l'acetato di sodio) e troviamo una soluzione che è basica. Questo discorso è tipico di tantissimi saponi: essi sono neutri finché sono lontani dall'acqua, ma appena li bagniamo la specie che si ottiene non è più neutra.

In sintesi: abbiamo messo in acqua un sale neutro, che essendo un elettrolita forte si dissocia totalmente, dando ione acetato e ione sodio. Quest'ultimo non fa nulla, resta $\text{Na}^+(\text{aq})$, ossia anche se ci sono ioni OH^- in soluzione non si avrà la formazione dell' NaOH perché quest'ultimo è una base forte, quindi è tutta dissociata e non può associarsi. Invece lo ione acetato che produciamo, che è la base coniugata di un acido debole, strappa un protone all'acqua, forma l'acido acetico e pertanto avremo un eccesso di ioni OH^- .

Trattandosi di un equilibrio, scriviamo la costante di questo equilibrio k_i , che sta per *costante di idrolisi*. In realtà potremmo scrivere k_b perché abbiamo scoperto che l'acetato di sodio è una base, in quanto sviluppa un ambiente basico con eccesso di ioni OH^- :

$$k_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (*)$$

Tuttavia i testi non riportano questa costante, ma quella k_a dell'acido acetico sì. Allora moltiplichiamo e dividiamo per la concentrazione degli ioni H_3O^+ :

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

In tale espressione al numeratore compare il prodotto $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$, che è il prodotto ionico dell'acqua k_w che vale $1.0 \cdot 10^{-14}$. Ciò che invece resta è uguale all'inverso della k_a dell'acido acetico:

$$k_i = \frac{k_w}{k_a}$$

Torniamo adesso alla (*). Se guardiamo la reazione di equilibrio ci accorgiamo che ogni ione acetato che si idrolizza produrrà una molecola di acido e uno ione OH^- , ossia queste quantità saranno uguali, quindi possiamo scrivere una sola quantità al quadrato:

$$k_i = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \implies [\text{OH}^-] = \sqrt{k_i \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

cioè la concentrazione degli ioni OH^- è uguale alla radice di k_i per la concentrazione dello ione acetato all'equilibrio.

Se però consideriamo la prima definizione di k_i come il rapporto k_w/k_a , abbiamo che

$$k_i = \frac{k_w}{k_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.55 \cdot 10^{-10}$$

Quindi la costante della reazione di equilibrio è molto piccola. Ne segue che la reazione è spostata a destra quasi per niente, ovvero gli ioni acetato che si idrolizzano sono pochi:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx 5.55 \cdot 10^{-10}$$

È allora lecito supporre che non si sia idrolizzato nessuno ione acetato e che quindi la concentrazione all'equilibrio è uguale alla concentrazione iniziale del sale di partenza (la concentrazione iniziale di ione acetato è uguale a quella iniziale del sale, dato che quest'ultimo si dissocia totalmente):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_i \cdot c_s} = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s}$$

È quindi ribadito il fatto che la concentrazione degli ioni $[\text{OH}^-]$ è determinata dal valore di k_i , e la concentrazione del sale influisce poco. Dunque a priori ci aspettiamo già certi valori di pOH, ossia visto che lo ione acetato che si riassocia è pochissimo avremo una scarsa produzione di ioni $[\text{OH}^-]$, quindi ci aspettiamo un pH basso, vicino alla neutralità, circa 8.

Facciamo un esempio. Consideriamo 7.5432 grammi di acetato di sodio AcNa in 575 mL. Avremo

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{7.5432}{82.0343} \cdot \frac{1000}{575}} = 9.425 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \log\left(\frac{1}{9.425 \cdot 10^{-6}}\right) = 5.03 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 5.03 = 8.97$$

Quindi l'acetato di sodio apparentemente non ha né protoni né gruppi OH^- da liberare, eppure scopriamo che è una base, tant'è che ha un pH poco inferiore a 9. Pertanto i sali che derivano da una specie debole e una forte (questo sale può infatti essere immaginato come ottenuto a partire da acido acetico e idrossido di sodio: un acido e una base si neutralizzano formando l'acetato di sodio) danno luogo a reazioni di idrolisi.

Facciamo ora il caso opposto: immaginiamo un sale derivante da una base debole e un acido forte. Gli esempi tipici sono l'ammoniaca e l'acido cloridrico, che insieme danno il cloruro di ammonio NH_4Cl .

Essendo un sale, esso in acqua sarà totalmente dissociato in ione ammonio NH_4^+ e ione cloruro Cl^- :



È vero che in acqua per autodissociazione abbiamo H_3O^+ e OH^- , ma lo ione H_3O^+ non si legherà allo ione Cl^- per produrre HCl visto che quest'ultimo è un acido forte e quindi totalmente dissociato, ovvero non può riassociarsi; invece lo ione ammonio è l'acido coniugato di una base debole. Esso in acqua reagisce insieme a questa con un equilibrio, dando l'addotto $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e lo ione H_3O^+ :



Quindi si forma una base, ma la soluzione è acida (c'è eccesso di ioni H_3O^+), per cui si parla di **idrolisi acida**.

Avevamo messo in acqua una specie neutra e invece la soluzione è acida, quindi scriviamo la costante relativa all'equilibrio k_i (che può essere chiamata k_a perché abbiamo scoperto che il cloruro di ammonio è un acido debole)

$$k_i = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (**)$$

Come prima, questa costante non la troviamo tabulata. Moltiplichiamo e dividiamo per la concentrazione dello ione OH^- :

$$k_i = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

In questo modo al numeratore avremo il prodotto $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, che è la k_w . Ciò che resta sarà l'inverso della k_b , quindi

$$k_i = \frac{k_w}{k_b}$$

Così possiamo calcolare k_i .

Torniamo ora alla (**). Ogni ione ammonio che si idrolizza produce una molecola di amminiaci e uno ione H_3O^+ , quindi le loro concentrazioni saranno sempre uguali. Si può allora scrivere che

$$k_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_i \cdot c_s}$$

dove la concentrazione del sale è lecitamente posta uguale a quella iniziale per gli stessi motivi di prima (intendiamo la concentrazione dello ione ammonio all'equilibrio).

Facciamo un esempio: consideriamo 6.5432 grammi di cloruro di ammonio in 412 mL di soluzione finale.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6.5432 \cdot 1000}{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 53.491 \cdot 412}} = 1.2843 \cdot 10^{-5}$$

$$\implies \text{pH} = \log \left(\frac{1}{1.2843 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.89$$

Osserviamo come otteniamo un valore diverso di pH rispetto a quello che otterremmo da un acido forte (circa 1) o uno debole (circa 3).

Attenzione! Se volessimo preparare una soluzione a pH 1.5 o 13.5 ci servono rispettivamente un acido forte e una base forte; se volessimo un pH intorno a 3-3.5 o intorno a 11-11.5 servono rispettivamente un acido debole e una base debole; se infine volessimo un pH intorno a 5 potremmo pensare di usare una soluzione 10^{-5} M di acido cloridrico. Tale metodo non andrebbe bene perché la quantità di acido cloridrico necessaria è talmente piccola che si commetterebbe un errore elevato nel misurarla. Se volessimo quindi un pH intorno a 5 dobbiamo per forza usare una soluzione che dia un'idrolisi acida.

Se volessimo invece un pH intorno a 8-9 dobbiamo per forza usare una soluzione che dia un'idrolisi basica.

Tutti questi esempi servono a capire il range operativo di pH.

Calcolare le moli conoscendo il volume ma non la massa

Supponiamo di prelevare 3 litri di ammoniaca gassosa a condizioni normali e di farli gorgogliare in 700 mL di soluzione finale. Se la quantità ci viene data in litri e non in grammi come calcoliamo la concentrazione?

Ricordiamo la legge dei volumi molari, la quale afferma che a condizioni normali una mole di un gas occuperà sempre, qualunque sia il gas, un volume di 22.414 litri. Dato che siamo in condizioni normali, avremo

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{3 \text{ L}}{22.414 \text{ L}}$$

cioè vale per qualunque gas prelevato a condizioni normali. Se venisse invece prelevato a condizioni diverse, conoscendo pressione e temperatura avremo che

$$n = \frac{PV}{RT}$$

7.4.5 Soluzioni tampone

Nell'ambiente acido non abbiamo discusso la zona di pH intorno a 4, mentre in quello basico la zona di pH intorno a 9. Dobbiamo allora vedere altre tipologie di soluzioni, che sono proprio le soluzioni tampone.

Queste soluzioni si chiamano così perché hanno la caratteristica di mantenere un pH quasi invariato anche se noi dall'esterno, dopo aver generato la soluzione, aggiungiamo piccole quantità di acido o di base.

Va da ricordare che facendo la titolazione ad un certo punto con una goccia di base siamo passati da pH 4.6 a pH 7 e con un'altra goccia ancora a pH 9.4, quindi piccole quantità di acido o di base possono far cambiare drasticamente il pH. Chiaramente se anziché gocce mettiamo millilitri la situazione è ancora più marcata. Queste soluzioni tampone però hanno la caratteristica di fissare il pH a precisi valori e farlo variare pochissimo anche se aggiungiamo acido o base dall'esterno.

Sono importantissime perché esistono delle reazioni che avvengono a precisi valori di pH, quindi se tale reazione avviene in un ambiente opportuno procede, altrimenti no. Può darsi che, man mano che queste reazioni procedono, generino ioni H_3O^+ o ioni OH^- , modificando il pH della soluzione e bloccandosi. Con la soluzione tampone ciò non avviene: il pH non viene modificato in modo rilevante.

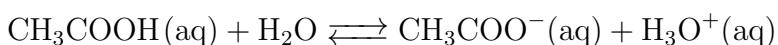
Si chiama quindi soluzione tampone perché "tampona" le aggiunte esterne di acido o di base.

Ne esistono di due tipi:

- Acido debole + suo sale con base forte (Es. acido acetico con acetato di sodio);
- Base debole + suo sale con acido forte (Es. ammoniaca con cloruro di ammonio).

Soluzioni tampone di primo tipo

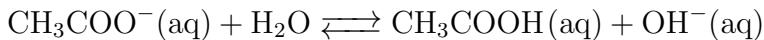
Consideriamo l'equilibrio dell'acido acetico



e la dissociazione di un suo sale con base forte



Lo ione Na^+ non subisce altre reazioni, lo ione acetato sì: esso si idrolizza in acqua dando acido acetico e ioni OH^-



Sebbene abbiamo scritto la reazione del sale, sappiamo che nel momento in cui questo viene messo in acqua si dissocia totalmente, essendo un elettrolita forte. In altre parole tale reazione non è un equilibrio, mentre la prima e la terza sì. Nello stesso volume di soluzione in cui abbiamo messo acido acetico e acetato di sodio avremo pertanto due equilibri contemporanei. Non solo: ci accorgiamo che questi due equilibri sono interdipendenti in quanto coinvolgono le stesse specie chimiche. Infatti in una abbiamo acido acetico al primo membro e nell'altro lo abbiamo a secondo membro e viceversa in una abbiamo ione acetato a secondo membro e nell'altra a primo membro. Ne segue che se muoviamo un equilibrio si muoverà anche l'altro.

Perché è una soluzione tampone?

Supponiamo di avere una soluzione con acido acetico e acetato di sodio in cui le due reazioni hanno già raggiunto l'equilibrio. Dall'esterno mettiamo un po' di acido cloridrico. Cosa succede?

Succede che gli ioni OH^- intervengono per neutralizzare gli ioni H^+ derivanti dall' HCl che aggiungiamo. Siccome abbiamo sottratto ioni OH^- il secondo equilibrio si sposterà per riprodurli, ma ciò comporterà anche la produzione di altro acido acetico.

Immaginiamo ora invece di avere introdotto dell'idrossido di sodio dall'esterno. Gli ioni H_3O^+ neutralizzeranno gli ioni OH^- dell' NaOH . Ne segue che l'equilibrio della prima reazione si sposta a destra per riprodurli, ma di conseguenza aumenta la concentrazione dello ione acetato, perché non lo avevamo consumato.

Questo è come funziona il meccanismo tampone. Calcoliamone il pH.

Avendo due equilibri tra loro interdipendenti, avremo una costante di equilibrio che vale per entrambi. Scriviamo allora ad esempio la costante dell'acido acetico

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

Stavolta non possiamo più dire che la concentrazione dello ione acetato è uguale a quella dello ione H_3O^+ , perché esso proviene solo dalla dissociazione dell'acido acetico, lo ione acetato invece proviene in maniera abbondante dalla dissociazione del sale. Pertanto non possiamo prenderne una ed elevarla al quadrato. Avremo allora che

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

Le concentrazioni dell'acido acetico e dello ione acetato sono quelle all'equilibrio. Qual è la concentrazione dell'acido?

Una parte dell'acido messo all'inizio si perde perché si dissocia, ma l'idrolisi dello ione acetato produce acido acetico, per cui ne ripristina un po'. Possiamo allora assumere di non averne né perso né guadagnato e quindi considerare la concentrazione di partenza dell'acido.

Qual è la concentrazione dello ione acetato? Esso si ottiene dalla dissociazione del sale, ma un po' si perde perché subendo idrolisi si trasforma in acido e un po' si guadagna per dissociazione dell'acido. Si può allora assumere di non averne né perso né guadagnato e quindi scrivere lecitamente che la concentrazione dello ione acetato è uguale alla concentrazione del sale di partenza. Dunque

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a}{c_s}$$

Le concentrazioni si esprimono in moli su volume, ma siccome stiamo lavorando sulla stessa soluzione il volume del numeratore è lo stesso di quello al denominatore, quindi si elidono. Ne segue che anziché le concentrazioni possiamo usare le moli di acido e sale. In altre parole, non è necessario calcolare le concentrazioni.

Quindi se ad una soluzione tampone aggiungiamo dell'acqua la concentrazione degli ioni H_3O^+ non cambierà, e quindi non cambierà il pH, cioè il pH delle soluzioni tampone non varia per diluizione, nei limiti delle approssimazioni che stiamo facendo.

Facciamo un esempio. Consideriamo 3.482 grammi di acido acetico HAc e 5.248 grammi di acetato di sodio AcNa in 723 mL di soluzione finale. Si hanno

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= k_a \frac{c_a}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\frac{3.482}{60.052} \cdot \frac{1000}{723}}{\frac{5.248}{82.0343} \cdot \frac{1000}{723}} = \\ &= 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{5.7983 \cdot 10^{-2}}{6.3973 \cdot 10^{-2}} = 1.6314 \cdot 10^{-5} \\ \implies \text{pH} &= \log \left(\frac{1}{1.6314 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.79 \end{aligned}$$

Facciamo un'altra riflessione: se le quantità di acido e di sale fossero state uguali, cioè se il numero di moli fosse uguale, la concentrazione degli ioni H_3O^+ sarebbe pari a k_a . In questi casi si dice che la soluzione ha il *massimo potere tamponante*, perché dei due equilibri presenti in soluzione, le concentrazioni degli ioni H_3O^+ e OH^- sono tali da avere un tampone perfettamente bilanciato in quanto i due equilibri intervengono in funzione delle due quantità di acido e di sale messe da noi. In questo caso dunque vale

$$\text{pH} = \text{p}k_a$$

Riconsideriamo i due equilibri. Che succede se dall'esterno aggiungiamo alla soluzione una piccola porzione di acido?

Gli ioni OH^- del secondo equilibrio neutralizzeranno l' H_3O^+ aggiunto da noi e l'equilibrio si sposterà a destra per produrre lo ione OH^- neutralizzato, ma contemporaneamente farà aumentare l'acido. Come calcoliamo allora il pH dopo l'aggiunta di un acido?

Se aggiungiamo un acido la quantità di acido aumenta e quindi aumenta la concentrazione di ioni H_3O^+ , ma se l'acido aumenta allora diminuisce la quantità di ione acetato in quanto si idrolizza. Ne segue che se aggiungiamo acido dall'esterno il pH si calcolerà da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_s - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

E se invece aggiungessimo una base?

Supponiamo di aggiungere dell'idrossido di sodio. Ciò che succede è che stiamo aggiungendo ioni OH^- che vengono neutralizzati dagli ioni H_3O^+ del primo equilibrio, il quale si sposterà a destra per ripristinare l' H_3O^+ consumato e in conseguenza a ciò aumenterà lo ione acetato in soluzione, il quale proviene dal sale. Inoltre visto che si sta dissociando ancora diminuirà l'acido. Quindi in questo caso sarà

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a - [\text{OH}^-]}{c_s + [\text{OH}^-]}$$

In quanto diminuisce l'acido e aumenta il sale.

Facciamo un esempio per verificare che il pH cambia poco per piccole aggiunte di acido o di base: consideriamo 0.125 grammi di HCl ($MM = 36.454$) da aggiungere alla soluzione tampone. Stiamo aggiungendo un acido, quindi useremo la prima espressione

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{5.7883 \cdot 10^{-2} + 3.4290 \cdot 10^{-3}}{6.3973 \cdot 10^{-2} - 3.4290 \cdot 10^{-3}} \\ &= 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{6.1401 \cdot 10^{-2}}{6.0541 \cdot 10^{-2}} = 1.8255 \cdot 10^{-5} \\ \implies \text{pH} &= \log \left(\frac{1}{1.8255 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.74 \end{aligned}$$

Rispetto a prima il pH è cambiato di pochissimo pur avendo aggiunto molto acido cloridrico. Per capire le proporzioni immaginiamo di mettere tale quantità di HCl in acqua anziché nella soluzione. Si ha

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= \frac{0.125 \cdot 1000}{36.454 \cdot 723} = 4.742 \cdot 10^{-3} \\ \implies \text{pH} &= \left(\frac{1}{4.742 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.32 \end{aligned}$$

Mentre mettendolo in una soluzione tampone a pH 4.79 è sceso di solo 0.05! Ciò significa che questa soluzione sta funzionando bene nel tamponare l'aggiunta di un acido.

Ricorda! Una soluzione tampone in genere dà un pH vicino al p_k ($= -\log k_a$), quindi se serve un dato pH con una soluzione tampone si va a guardare la costante della specie, cercando quella che abbia un p_k vicino al pH che ci serve.

Nota: le aggiunte dall'esterno di acido o di base alla soluzione tampone vanno da 1/100 a 1/50 di moli rispetto a quelle di acido o di base della soluzione.

Abbiamo visto le soluzioni tampone costituite da un acido debole ed un suo sale con base forte. In particolar modo si è discusso delle soluzioni di acido acetico CH_3COOH più acetato di sodio CH_3COONa . Vediamo di fare in breve una titolazione tra acido acetico e idrossido di sodio, in modo tale da produrre acetato di sodio. Immaginiamo quindi di avere una soluzione di 100 mL di acido acetico 0.1 N e di aggiungere ad essa NaOH 0.1 N.

All'inizio supponiamo di avere solo acido acetico. Qualunque sarà il volume, la concentrazione è 0.1 N. In presenza di un acido debole la concentrazione degli ioni H_3O^+ è pari a

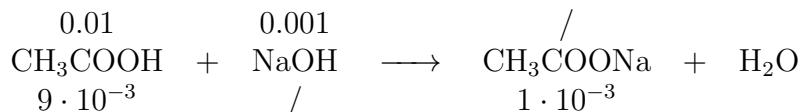
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a}$$

Nel nostro caso

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.2 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.3416 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{1.3416 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.87$$

Aggiungiamo 10 mL di NaOH e facciamo reagire:



(Si mette la singola freccia perché è una reazione acido-base)

Quante moli di acido acetico abbiamo?

$$n_{\text{acido}} = \frac{0.1}{1000} \cdot 100 = 0.01 \text{ mol}$$

Le moli di NaOH aggiunte sono

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1}{1000} \cdot 10 = 0.001 \text{ mol}$$

La base è in difetto, quindi si trasforma tutta in sale, cioè avremo 10^{-3} moli di sale. Ci restano $9 \cdot 10^{-3}$ moli di acido.

Dopo aver fatto i calcoli, possiamo dire di che tipo di soluzione si tratta: abbiamo un acido debole ed un suo sale con base forte, dunque è una soluzione tampone. Per calcolare la concentrazione degli ioni H_3O^+ allora varrà l'espressione per le soluzioni tampone acide:

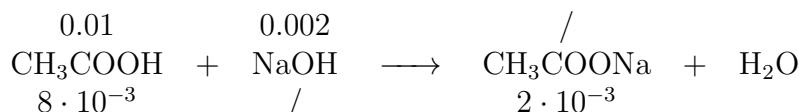
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a}{c_s}$$

Inoltre il termine di volume presente a numeratore e denominatore si elide, quindi anziché calcolare le concentrazioni bastano le moli, che abbiamo già

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{9 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1.62 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{1.62 \cdot 10^{-4}} \right) = 3.79$$

Aggiungiamo altri 10 mL di soda², per un totale di 20 mL aggiunti e quindi 0.002 moli di base aggiunte. Continua ad essere in difetto, producendo 0.002 moli di sale. Restano $8 \cdot 10^{-3}$ di acido:



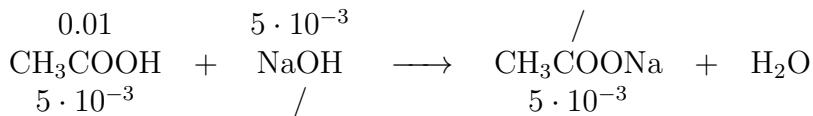
²L'idrossido di sodio è commercialmente noto come soda caustica.

Continuiamo ad avere un acido debole ed un suo sale con base forte, quindi è una soluzione tampone. Allora

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 7.2 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{7.2 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.14$$

Aggiungiamo in totale 50 mL di base. Dato che la normalità di acido e di base sono uguali, mettendo metà del volume neutralizzeremo metà dell'acido. Avremo $5 \cdot 10^{-3}$ moli di base, che sono in difetto e si trasformano quindi tutte in sale. Restano $5 \cdot 10^{-3}$ moli di acido:



Abbiamo un acido debole e un suo sale: è ancora una soluzione tampone. Stavolta però abbiamo le stesse moli di acido e di sale, per cui

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \equiv k_a \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pk}_a = \log \left(\frac{1}{1.8 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.74$$

Quest'ultima è la condizione che permette di avere il massimo potere tamponante, perché l'acido debole ancora presente e il suo sale sono in quantità equimolari, quindi ci accorgiamo che i due equilibri, uno che produce H_3O^+ e l'altro OH^- , avranno lo stesso potere tamponante qualunque sia l'aggiunta di acido o di base dall'esterno.

Prima di questa condizione il tampone funzionava meno bene perché era più sbilanciato, in quanto c'era più acido che sale e quindi c'era maggiore produzione di ioni H_3O^+ . Se invece adesso continuassimo ad aggiungere base ci sarà più sale che acido, quindi ci sarà maggiore produzione di ioni OH^- a causa dell'idrolisi dello ione acetato.

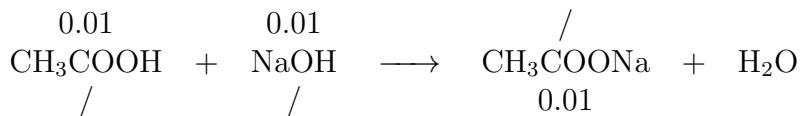
Aggiungiamo 70 mL di base. Avremo $7 \cdot 10^{-3}$ moli di base, che essendo in difetto diventano tutte sale e per differenza restano $3 \cdot 10^{-3}$ moli di acido:



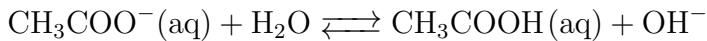
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}} = 7.714 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{7.714 \cdot 10^{-6}} \right) = 5.11$$

Aggiungiamo 100 mL di base in modo da avere l'equivalenza. Avremo 0.01 moli di base, quindi non avremo eccesso di acido: sono uguali e si neutralizzeranno entrambi diventando tutto sale, dandone 0.01 moli



A questo punto non abbiamo più un acido debole con un suo sale, quindi non abbiamo più la soluzione tampone, abbiamo soltanto il sale acetato di sodio, che in acqua è totalmente dissociato in ione acetato e ione Na^+ ; quest'ultimo non subisce ulteriori reazioni, lo ione acetato invece strappa un protone all'acqua e diventa acido acetico lasciando un eccesso di ioni OH^- :



Quindi si forma l'acido acetico per idrolisi dello ione acetato, ma la soluzione è basica. Pertanto all'equivalenza ci accorgiamo di non avere pH 7 come capitava quando usavamo HCl e NaOH: essi all'equivalenza danno soltanto NaCl, qui invece vi è anche produzione di ioni OH^- , per cui il pH sarà basico. Dunque, se avessimo quantità uguali di HCl e NaOH, essendo entrambi specie forti il pH all'equivalenza sarebbe stato pari a 7 perché si consuma tutto l'acido e tutta la base; qui in teoria ci aspettavamo la stessa cosa perché abbiamo consumato tutto l'acido e tutta la base, invece ragionando sul prodotto ci accorgiamo che l'acetato di sodio è un sale che subisce idrolisi e produce ioni OH^- . In questo caso per trovare la concentrazione degli ioni OH^- l'espressione è

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{k_i \cdot c_s} \\ &= \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.01 \cdot \frac{1000}{200}} = 5.27 \cdot 10^{-6} \\ \Rightarrow \text{pOH} &= \log \left(\frac{1}{5.27 \cdot 10^{-6}} \right) = 5.28 \\ \Rightarrow \text{pH} &= 14 - 5.28 = 8.72 \end{aligned}$$

Questa è una profonda differenza che notiamo nei valori di pH di sali tra l'acido cloridrico e l'idrossido di sodio che ci avrebbero dato pH 7 (e quindi neutralità all'equivalenza) e acido acetico e idrossido di sodio (si passa da acido forte ad acido debole) laddove equivalenza non significa più neutralità, in quanto siamo oltre pH 7.

Quindi di volta in volta se prima non facciamo i conti per sapere cosa ci resta dopo la reazione non potremo mai decidere a priori e dire se si tratta di un acido debole, di una soluzione tampone, un pH di idrolisi ecc.

Se aggiungessimo una ulteriore goccia di NaOH, questo produce ioni OH^- , i quali derivano da una base forte. Gli ioni OH^- che invece figurano nell'equilibrio di idrolisi dello ione acetato sono dovuti ad un equilibrio debolissimo ($k_i \approx 10^{-10}$). Pertanto le successive aggiunte di soda vanno trattate esclusivamente come presenza di una base forte perché l'equilibrio di idrolisi, in presenza di ioni OH^- provenienti dall'idrossido di sodio in eccesso, retrocede. Dato che era già molto a sinistra, l'aggiunta di una sola goccia fa sì che vada totalmente a sinistra, facendo scomparire l'equilibrio.

Va da ricordare che una goccia di base forte nella titolazione di idrossido di sodio e acido cloridrico sposta il pH da 7 a 9.4 mentre qui siamo già oltre 7, per cui le ulteriori

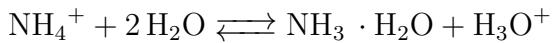
aggiunte sono da considerarsi come se ci fosse solo la base forte. In questo caso pertanto avremo calcolo di pH di idrossido di sodio nella concentrazione che si ottiene, dato che il volume va considerato tutto. Si fa finta che il resto non esista perché abbiamo un eccesso di base forte (ma vale in generale per le specie forti).

Soluzioni tampone di secondo tipo

Essa è formata da una base debole più un suo sale con acido forte. Un esempio di base debole è l'ammoniaca e un suo sale con acido forte è il cloruro di ammonio.

L' NH_3 in acqua instaura un equilibrio con formazione dello ione ammonio e dello ione OH^- in soluzione; l' NH_4Cl si dissocia in ione ammonio e ione Cl^- . Quest'ultimo è l'anione di un acido forte, pertanto anche se in acqua ci sono ioni H_3O^+ non ci sarà l'associazione e quindi non succede nulla. Lo ione ammonio al contrario è il catione di una base debole. Esso in acqua dà luogo ad un equilibrio di idrolisi, formando la specie NH_3 associata ad una molecola d'acqua più lo ione H_3O^+ .

In sintesi



Questi sono gli equilibri presenti in una soluzione tampone formata da una base debole più un suo sale con acido forte.

Come nel caso precedente, questi due equilibri sono contemporanei nella stessa soluzione. Inoltre coinvolgono le stesse specie chimiche: nel primo equilibrio

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

Ancora una volta non possiamo dire che la concentrazione degli ioni NH_4^+ sia uguale a quella degli ioni OH^- perché lo ione OH^- proviene solo dal primo equilibrio mentre lo ione ammonio proviene da due diverse reazioni. Esso infatti è dovuto alla dissociazione dell'ammoniaca e in larga misura al sale che si dissocia totalmente. Allora

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Queste sono specie all'equilibrio, ma così come nel caso precedente perdiamo un po' di ammoniaca per dissociazione ma se ne forma un po' per idrolisi. Si trascura allora quella che si acquista e quella che si perde e si prende la concentrazione iniziale della base. Lo ione ammonio invece proviene dalla dissociazione del cloruro di ammonio. Sebbene una parte si idrolizza e la perdiamo, al contempo la dissociazione dell'ammoniaca produce ioni ammonio; dunque trascuriamo quello che si perde e quello che si acquista ed approssimiamo la concentrazione di ione ammonio con quella concentrazione del sale di partenza. Quindi

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s}$$

Analogamente alle specie acide valgono i concetti detti prima.

Non sarà necessario calcolare le concentrazioni perché i termini di volume si elidono (è lo stesso volume), quindi basta usare le moli.

Ovviamente stavolta calcoliamo il pOH e poi il pH.

Proprio perché i termini di volume si elidono, se diluissimo questa soluzione il pH non cambierebbe.

Riconsideriamo i due equilibri. Che succede se dall'esterno aggiungiamo alla soluzione una piccola porzione di acido?

Gli ioni OH^- del primo equilibrio neutralizzeranno l' H_3O^+ aggiunto da noi e l'equilibrio si sposterà a destra per produrre lo ione OH^- neutralizzato, ma contemporaneamente farà aumentare lo ione ammonio. Ne segue che diminuirà la base, per cui

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_s + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

In quanto diminuisce la base e aumenta il sale.

E se aggiungiamo una base?

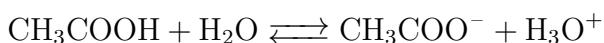
Se aggiungiamo ad esempio idrossido di sodio, la quantità di base aumenta e quindi aumenta la concentrazione di ioni OH^- , ma se la base aumenta allora diminuisce la quantità di ione ammonio in quanto si idrolizza. Ne segue che se aggiungiamo base dall'esterno il pH si calcolerà da

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b + [\text{OH}^-]}{c_s - [\text{OH}^-]}$$

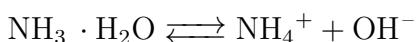
7.4.6 Riepilogo

Soluzioni diluite di acidi o basi deboli

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a}$$



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot c_b}$$



Soluzioni di sali di acidi o basi deboli

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_i \cdot c_s}, \quad k_i = \frac{k_w}{k_b} \quad \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_i \cdot c_s}, \quad k_i = \frac{k_w}{k_a} \quad \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$

Soluzioni tampone

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \cdot \frac{c_a}{c_s}$$

acido debole + suo sale con base forte

$$[\text{OH}^-] = k_b \cdot \frac{c_b}{c_s}$$

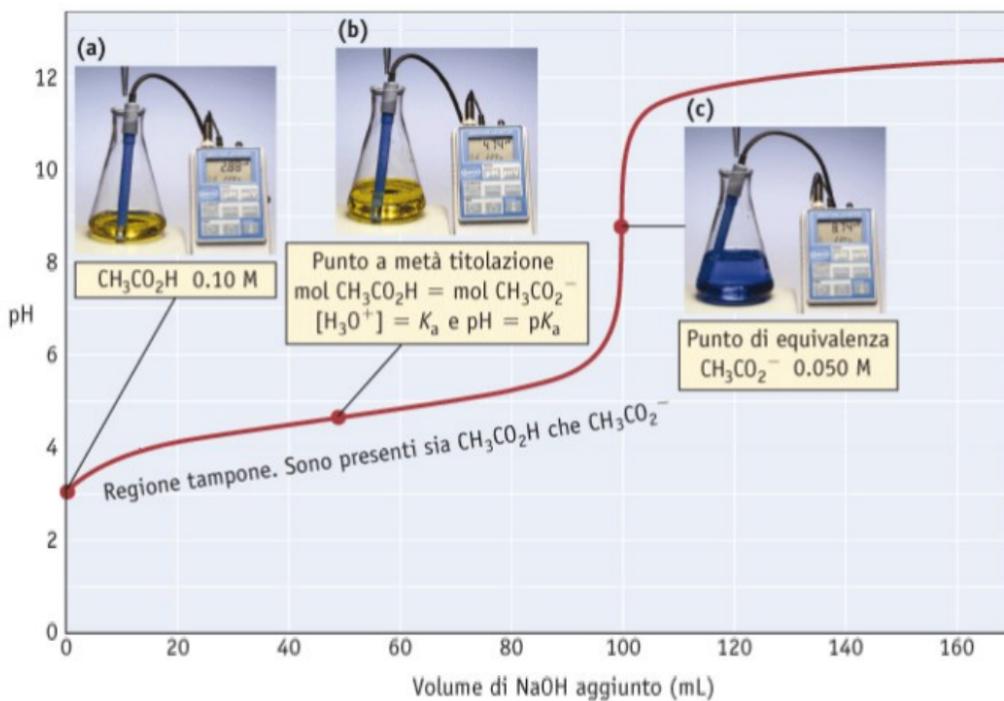
base debole + suo sale con acido forte

Titolazione acido forte-base forte

Vista in dettaglio precedentemente. Ci si accorge che avviene una reazione acido-base semplice (si parte da acido cloridrico e idrossido di sodio) e l'andamento è tale che in prossimità del punto di equivalenza il pH cambia drasticamente per piccolissime aggiunte di base. All'equivalenza si ha anche la neutralità: il pH vale 7.

Titolazione acido debole-base forte

Inizialmente abbiamo solo l'acido debole, quindi il pH non è basso quanto il caso precedente e cresce cambiando poco. Tale regione in cui vi è poca variazione è detta *zona tampone*. Quando abbiamo neutralizzato il 50% dell'acido abbiamo il massimo potere tamponante. Quando poi siamo all'equivalenza il pH è sopra 8, quindi l'equivalenza non significa più neutralità:



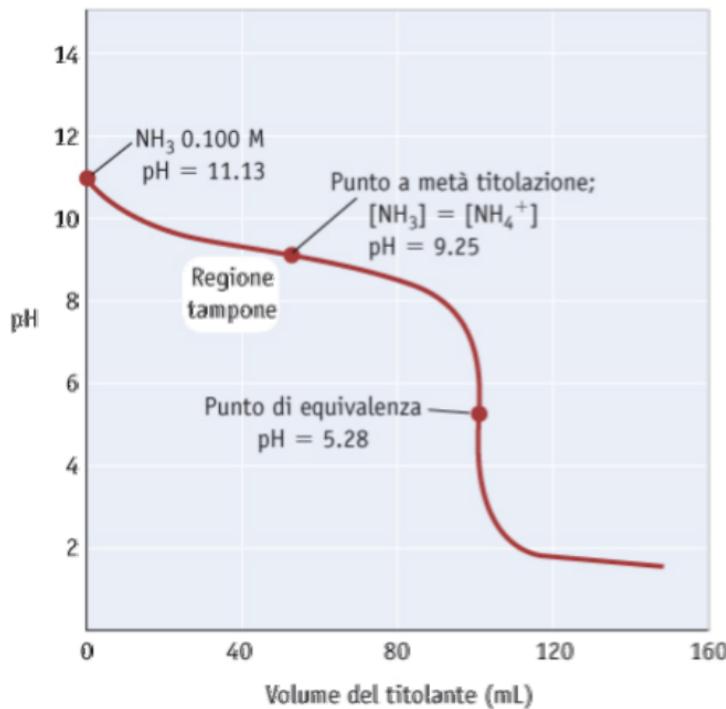
Molti saponi (pressoché tutti) in teoria sono neutri, così com'è neutra la polvere del cloruro di ammonio o dell'acetato di sodio, ma nell'istante in cui li mettiamo in acqua ci accorgiamo che il pH va in ambiente basico per casi come quello dell'acetato di sodio o in ambiente acido per casi come quello del cloruro di ammonio.

In questo caso, avendo acetato di sodio all'equivalenza il pH è superiore ad 8. Dopodiché con ulteriori aggiunte il pH si comporta come se fosse quello di una soluzione con base forte, cioè quando c'è l'eccesso di una specie forte è solo quella che va considerata.

Titolazione base debole-acido forte

Inizialmente abbiamo solo ammoniaca, che è una base debole, quindi il pH sarà basico. Se iniziamo ad aggiungere acido cloridrico il pH tenderà ad abbassarsi. Si forma così il tampone. Nell'istante in cui abbiamo neutralizzato il 50% della base avremo il massimo potere tamponante.

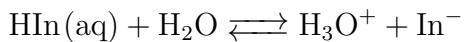
Continuiamo ad aggiungere acido fino a neutralizzare tutta la base. Si forma il cloruro d'ammonio, che si dissocia in ammoniaca e ioni H_3O^+ , per cui l'ambiente diventa acido. Ne segue che all'equivalenza il pH sarà inferiore a 7: sarà 5.28:



7.4.7 Indicatori

L'indicatore indica una variazione di pH. È un composto che a seconda di come si dissociava mostra una forma acida e una forma basica aventi colori diversi.

Chiamiamo l'indicatore HIn ³. È una specie debole che si dissociava in H^+ e In^- (ovviamente in acqua H^+ si associa all'acqua dando H_3O^+). Essendo una specie debole avremo una reazione di equilibrio di dissociazione e quindi una costante di equilibrio:



$$\begin{aligned} k_{\text{In}} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = k_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \\ &\implies \text{pH} = \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = \log \left(\frac{1}{k_{\text{In}}} \right) + \log \left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right) \\ &\implies \text{pH} = \text{p}k_a + \log \left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right) \end{aligned}$$

Noi stiamo aggiungendo un colorante, che colora la soluzione in modo diverso a seconda che ci si trovi in ambiente acido o in ambiente basico. È importante allora capire le quantità relative delle due forme colorate. Ad occhio nudo non riusciamo a vedere se uno dei due è in eccesso di un minimo: per vederlo è necessario che una delle due forme

³"In" non si riferisce all'elemento Indio, ma ad un elemento generico.

sia più abbondante dell'altra. Di norma allora si immagina di essere in condizioni tali che una delle due sia almeno 10 volte più abbondante dell'altra. Quindi potremmo avere uguali concentrazioni di In^- e HIn e in questo caso, se una forma è incolore e l'altra è colorata si percepisce la maggiore abbondanza di uno; se invece tutte e due le forme sono colorate in modo diverso (ad esempio in giallo e in blu) non è facile capire il colore della soluzione. Ne segue che quando si hanno le due forme entrambe colorate e in uguale concentrazione, sappiamo che il pH è uguale al pK_a , ma con i nostri occhi non siamo certi di percepire questo punto della titolazione.

Se invece $[\text{In}^-]$ fosse 10 volte più grande di $[\text{HIn}]$ il termine $\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ dà 1; se $[\text{HIn}]$ è 10 volte più grande di $[\text{In}^-]$ il termine $\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ dà -1:

- $[\text{In}^-] = [\text{HIn}] \implies \text{pH} = pK_a$
- $[\text{In}^-] = 10[\text{HIn}] \implies \text{pH} = pK_a + 1$
- $[\text{HIn}] = 10[\text{In}^-] \implies \text{pH} = pK_a - 1$

In questo modo ci mettiamo nelle condizioni di avere la preponderanza di uno o dell'altro con certezza senza che il pH vari drasticamente, in quanto sarà dato da $pK_a \pm 1$. Allora l'intervallo di viraggio varia da $pK_a - 1$ a $pK_a + 1$.

Va da notare che in prossimità del punto di viraggio queste variazioni avvengono con l'aggiunta di una sola goccia.

In questo modo anche se l'intervallo di viraggio è ampio non sbagliamo la titolazione. L'importante è andare a prendere l'indicatore che varia più o meno all'equivalenza.

7.4.8 Solubilità

Quando mettiamo qualcosa in acqua non è detto che essa si sciolga del tutto. Dobbiamo quindi stare attenti a ragionare su soluzioni, non sospensioni. In altre parole, se abbiamo messo in acqua un qualunque composto chimico e non si è sciolto totalmente, dobbiamo filtrare la soluzione. Ciò che non si è sciolto resterà nel filtro, la soluzione limpida invece passerà dal filtro e la otterremo nel becher.

È quindi importante capire che esiste una **solubilità** di ogni specie chimica, la quale varia da composto a composto, passando da qualche milligrammo per litro a quasi un chilogrammo per litro.

Esempi di ciò sono il nitrato di potassio e il solfuro di mercurio. Della prima specie a 100° C se ne sciolgono circa 850 grammi in un litro di soluzione, mentre la seconda è talmente insolubile che forse in soluzione si scioglie qualche molecola.

È possibile scrivere degli equilibri di solubilità per tutte le specie, ma non li tratteremo.

Capitolo 8

Elettrochimica

8.1 Celle galvaniche

L'elettrochimica studia fenomeni elettrici dovuti al passaggio di corrente.

Visto che ragioniamo sempre in soluzioni acquose, il passaggio di corrente provoca dei fenomeni chimici. Può accadere anche il contrario: si genera energia elettrica tramite una reazione. Tratteremo entrambi i casi.

Va da ricordare che energia elettrica significa flusso di elettroni.

Le reazioni che comportano scambi di elettroni sono le ossidoriduzioni, pertanto saremo interessati a questo tipo di reazioni.

Le redox a cui siamo interessati devono essere spontanee, perché sennò avverrebbe il contrario: facendo passare la corrente in soluzione indurremmo reazioni redox. Dunque qualunque reazione redox spontanea è una sorgente di energia elettrica, ossia possiamo costruire una pila a partire da reazioni redox (tutte le pile comportano reazioni redox). Consideriamo due esempi:



Consideriamo dei becher contenenti acqua distillata in cui sono immersi un filo di zinco e un filo di rame. Tali sistemi sono chiamati **semicelle**.

In entrambi i casi stiamo immergendo in acqua un metallo, il quale inizia a liberare ioni. Ne segue che la lamina si caricherà di elettroni lasciati su di essa dagli ioni. Quindi la lamina, inizialmente neutra, immersa in acqua si carica negativamente e l'acqua distillata si arricchirà di ioni metallici. Quindi la soluzione inizialmente neutra si caricherà positivamente perché sta accettando cationi, mentre la lamina si caricherà

negativamente perché ogni atomo che va in soluzione lascia elettroni su di essa. La lamina costituisce la parte conduttrice della semicella che estrae o immette corrente elettrica in questa e viene chiamata **elettrodo** (o *semielemento*).

Si crea quindi un doppio strato elettrico tra soluzione e lamina metallica, rispettivamente cariche positivamente e negativamente, e dunque si forma una differenza di potenziale. Tuttavia non siamo in grado di misurare questa d.d.p. perché per misurarla dovremmo usare un tester con cui tocchiamo la lamina con un puntale e la soluzione con l'altro, ma il puntale immerso in soluzione libererà ioni caricandosi negativamente. In conseguenza a ciò la d.d.p. letta sarebbe quella tra la lamina e il puntale immerso in soluzione, e non quella tra la lamina e la soluzione.

Come si fa?

Ci si accorge che metalli diversi hanno capacità diverse di liberare ioni in soluzione, cioè ne liberano quantità diverse. Dato che è possibile misurare gli ioni in soluzione, in quanto le soluzioni in cui sono presenti ioni conducono, si può misurare il numero di portatori di carica.

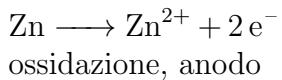
Sappiamo che la lamina di zinco, a parità di condizioni, libera molti più ioni in acqua di quanti non ne liberi la lamina di rame. Se quindi accoppiassimo questi due elettrodi in teoria sarebbero entrambi negativi, nella pratica quella di zinco è molto più negativa di quella di rame, per cui nell'istante in cui accoppiamo le due semicelle e le colleghiamo, convenzionalmente quella più negativa assumerà segno negativo e quella meno negativa segno positivo. Dunque da separati tutti i metalli liberano ioni in soluzione e sono tutti negativi, ma nel momento in cui li accoppiiamo quello più negativo tra i due assumerà carica negativa e quello meno negativo carica positiva, perché il flusso di elettroni andrà sempre da quello più negativo a quello meno negativo. In questo caso il flusso di elettroni andrà dallo zinco verso il rame, cioè l'elettrodo del rame sta ricevendo elettroni, per cui sarà positivo.

Quanti elettroni liberano in soluzione?

In realtà pochi, tant'è che quando mettiamo una lamina di un metallo in acqua questa, sebbene inizi a liberare ioni, non si scioglie. Pertanto il numero di ioni liberati è limitato. Ad un certo punto però si raggiunge un equilibrio, ossia gli ioni che sono in soluzione sono positivi, ma la lamina si è caricata negativamente, quindi si genera un campo elettrico che tende a far tornare gli ioni sulla lamina. La lamina però tenderà a liberarli nuovamente, fino a quando si raggiunge un equilibrio dinamico in cui il numero di ioni liberati in soluzione è pari al numero di ioni che dalla soluzione ritornano alla lamina. Quest'equilibrio non si raggiunge velocemente perché in acqua sono presenti anche ioni H_3O^+ dovuti all'autodissociazione dell'acqua, i quali sentono anch'essi il campo della lamina e competono con i cationi metallici per raggiungere la lamina, turbando dunque il raggiungimento dell'equilibrio.

Pertanto non è conveniente immergere lame metalliche in acqua, in quanto difficilmente raggiungeremo un equilibrio, conviene piuttosto immergerle in soluzioni dei loro sali, in modo tale da avere già in soluzione una concentrazione di ioni metallici molto alta, di gran lunga superiore alla concentrazione di 10^{-7} ioni H_3O^+ per litro dovuti all'autodissociazione dell'acqua, in modo da far sì che il turbamento dovuto a tali ioni sia irrilevante poiché la loro quantità è insignificante rispetto a quella degli ioni metallici.

8.1.1 Misura della d.d.p. (pila di Daniell)



Esso rappresenta il modello di pila più semplice che possiamo immaginare.

Abbiamo una lamina di zinco immersa in una soluzione di solfato di zinco, in modo tale che quando la lamina libera ioni zinco in soluzione siano già presenti ioni di questo tipo. Ciò che accade è che lo zinco in acqua libera ioni Zn^{2+} e lascia due elettroni per atomo sulla lamina, che si carica negativamente.

Abbiamo poi una lamina di rame, la quale in teoria libera ioni Cu^{2+} . Per lo stesso motivo della lamina di zinco è immersa in una soluzione di solfato di rame in cui tali ioni sono già presenti cosicché l'equilibrio si instauri velocemente.

Collegiamo i due elettrodi. A causa del fatto che la lamina di zinco si carica più negativamente della lamina di rame perché libera in soluzione molti più ioni zinco di quanti ioni rame libera in soluzione la lamina di rame, ci saranno più elettroni sulla lamina di zinco che su quella di rame e quindi gli elettroni fluiranno dalla prima alla seconda.

Per chiudere il circuito però dobbiamo collegare anche le soluzioni. Infatti nelle condizioni in cui di trova adesso il sistema abbiamo un'abbondanza di elettroni sulla lamina che genera il flusso, ma se consumiamo gli elettroni su di essa, questa tenderà a ripristinarli liberando in soluzione altri ioni zinco, ossia man mano che consumiamo elettroni la lamina tende a sciogliersi, poiché i suoi atomi passano da Zn a Zn^{2+} .

Dall'altra parte la lamina su cui arrivano gli elettroni vedrà una reazione diversa: gli ioni rame del solfato di rame acquistano gli elettroni e si riducono passando da Cu^{2+} a Cu^0 :



Quindi su un elettrodo abbiamo l'ossidazione dello zinco, sull'altro la riduzione del rame. Cosa succede alle soluzioni appena avviene ciò?

A sinistra arrivano ioni zinco, e la soluzione inizialmente neutra a causa degli ioni Zn^{2+} in eccesso si carica positivamente. Al contrario a destra alcuni ioni rameici si depositano sulla lamina di rame e la soluzione da neutra passa ad avere eccesso di ioni SO_4^{2-} e quindi si carica negativamente.

La conseguenza del fatto che le soluzioni si siano caricate è che il processo di passaggio di elettroni non avviene, in quanto non viene garantita la neutralità delle soluzioni.

È quindi necessario collegare le due soluzioni, o in termini fisici è necessario chiudere il circuito. Per chiudere il circuito di due soluzioni serve un'altra soluzione.

Colleghiamo le due soluzioni con un tubo di vetro all'interno del quale c'è una gelatina formata dall'alga agar, la quale essiccata e ridotta in polvere impastata con l'acqua dà luogo ad un gel. Dunque prepariamo una gelatina fatta di questa polvere ottenuta dall'alga secca, nella quale aggiungiamo un sale. Nel caso specifico aggiungiamo cloruro di potassio. Non tutti i sali vanno bene (vedremo perché).

La gelatina non è molto liquida, anzi è molto faticoso farla entrare nel tubo di vetro. Ciò fa sì che non cada nella soluzione.

Riprendiamo ciò che succede nelle soluzioni. A sinistra lo zinco si scioglie e libera ioni zinco. Il cloruro di potassio sente il campo elettrico degli ioni zinco e libera ioni Cl^- , quindi negativi, che vanno a neutralizzare l'eccesso di Zn^{2+} . A destra invece perdiamo ioni Cu^{2+} perché vanno a depositarsi sulla lamina di rame, dando luogo ad eccesso di SO_4^{2-} . Lo ione K^+ del cloruro di potassio sente questo campo elettrico, per cui si libera per diffondersi nella soluzione di solfato di rame, neutralizzando la carica dovuta all'eccesso di SO_4^{2-} . In questo modo istante per istante viene assicurata l'elettro-neutralità delle due soluzioni, cosa che permette alla reazione di riprendere, facendo sciogliere la lamina di zinco e facendo ispessire quella di rame.

Ci sarà così un flusso di elettroni, quindi abbiamo una pila formata semplicemente da due soluzioni, due metalli diversi ed un ponte salino. In particolare questa dell'esempio dà una d.d.p. di 1.1 V.

Qualunque metallo in acqua libera ioni, pertanto con questo metodo possiamo fare un numero infinito di pile accoppiando i vari metalli o anche modificando le concentrazioni delle soluzioni.

La reazione che avviene nel nostro esempio è



Lo zinco metallico della lamina di rame e gli ioni Cu^{2+} della soluzione del solfato di rame instaurano un equilibrio in cui otteniamo ioni zinco Zn^{2+} e gli ioni Cu^{2+} diventano Cu , depositandosi sulla lamina.

Abbiamo quindi l'ossidazione dello zinco e la riduzione del rame.

L'elettrodo negativo dello zinco si chiama **anodo**, quello positivo del rame si chiama **catodo**.

Attenzione! In questo fenomeno stiamo sviluppando un flusso di elettroni e quindi generiamo energia elettrica con una reazione chimica. Nel fenomeno opposto, in cui induciamo reazioni chimiche tramite energia elettrica, i nomi degli elettrodi si invertono: anodo positivo e catodo negativo. Per non sbagliare basta ricordare che le riduzioni avverranno sempre al catodo, sia che stiamo osservando una pila che un'elettrolisi.

Se la differenza di energia per 1 C di carica è di 1 J, il potenziale della cella sarà di 1 V: $1V = 1 \frac{J}{C}$.

Cerchiamo adesso di quantificare questo fenomeno. Stiamo discutendo di reazioni spontanee: immersiamo gli elettrodi nelle due soluzioni, collegiamo gli elettrodi, mettiamo il ponte salino e stiamo a guardare, e il sistema genera energia elettrica. Se la reazione è spontanea, il lavoro è detto utile ed è uguale all'opposto della variazione di energia libera. Nel nostro caso il lavoro utile è il lavoro elettrico, il quale è dato dalla carica q misurata in Coulomb per la d.d.p. che indichiamo con E , e a sua volta la carica è data dal numero di elettroni scambiati n per la costante di Faraday F :

$$L_{\text{utile}} = -\Delta G; L_{\text{utile}} = L_{\text{elettrico}} = q_c \times E = nFE \implies \Delta G = -nFE$$

con q_c carica, E d.d.p. $1F = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 1.6023 \cdot 10^{-19} C = 96485 C$.

La costante di Faraday F si ottiene moltiplicando la carica dell'elettrone per il numero di Avogadro, quindi è la carica di una mole di elettroni.

Consideriamo una generica reazione



con α, β, γ e δ coefficienti stechiometrici.

Studiando la legge di azione delle masse abbiamo visto che

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k \quad \text{con } k \text{ costante di equilibrio}$$

All'equilibrio la variazione di energia libera deve essere zero:

$$\Delta G = 0 \implies \Delta G^0 = -RT \ln k$$

Eguagliando allora le due definizioni di ΔG avremo che

$$\Delta G = -RT \ln k_{eq} + RT \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta} = -nFE$$

Va da notare che nelle costanti non compaiono le concentrazioni: al loro posto abbiamo l'**attività** a . Essa è un'unità di misura molto più precisa delle concentrazioni perché se mettiamo degli ioni in soluzione troveremo un valore per la concentrazione, ma non siamo sicuri che questi ioni siano talmente vicini da formare coppie ioniche e pertanto sottrarsi all'influenza di un possibile campo elettrico, in quanto si comporterebbero come se fossero un'unica entità. L'attività tiene conto di questo fatto, quindi ci dice in maniera più precisa quante specie chimiche abbiamo in soluzione.

L'attività delle specie pure è considerata pari a 1. Ciò è molto utile. Ad esempio nella pila che abbiamo visto la lamina di zinco libera ioni zinco, per cui abbiamo la forma ossidata che è Zn^{2+} e la forma ridotta che è Zn. Quest'ultimo è un metallo puro, quindi la sua attività è pari a 1. D'altra parte una lamina metallica immersa in acqua non ha concentrazione.

Explicitiamo E dalla precedente equazione:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln k_{eq} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

Se la temperatura è costante il primo termine sarà pari ad una costante E^0 , detta **potenziale standard di riduzione**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{a_C^\gamma a_D^\delta} \quad \text{Equazione di Nernst}$$

Nota: siccome abbiamo cambiato il segno del logaritmo, adesso al numeratore abbiamo i reagenti e al denominatore i prodotti.

Tale equazione permette di calcolare la d.d.p. di una pila. Infatti in essa compaiono 4 attività che sono quelle dei 4 termini che compaiono nella redox della pila (Zn , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cu).

Se poniamo

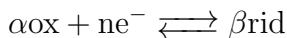
$$R = 8.314 \text{ J/mol K}, \quad \ln x = 2.303 \log x, \quad F = 96485 \text{ C}, \quad T = 298 \text{ K}$$

L'equazione diventa

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_A^\alpha a_B^\beta}{a_C^\gamma a_D^\delta}$$

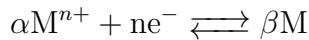
n resta tale perché dipende da quanti elettroni genera quella reazione.

Per un generico elettrodo vale



La forma ossidata dà la forma ridotta (se ad essa diamo un certo numero di elettroni). α e β sono i coefficienti stiochiometrici.

Nel caso dei metalli la reazione è



Quindi per un elettrodo le specie sono due: la forma ossidata M^{n+} e la forma ridotta M . L'equazione di Nernst allora diventa

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{rid}}^\beta}$$

Per definizione l'attività dei solidi puri è pari a 1, quindi $a_{\text{rid}} = 1$. Pertanto per un singolo elettrodo avremo:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log a(\text{M}^{n+})^\alpha$$

dove n è il numero di elettroni scambiati, $a(\text{M}^{n+})$ è la concentrazione del catione in soluzione.

In questo modo calcoliamo la d.d.p. di un elettrodo.

Attenzione! Non abbiamo ancora calcolato E^0 .

Nota: A lezione il professore indica il potenziale standard di riduzione con E_0 . Nei testi è invece riportato con E^0 , per cui abbiamo adoperato questa seconda notazione.

8.2 Elettrodi

8.2.1 Elettrodo di prima specie

Gli elettrodi visti finora appartengono a questa categoria. Essi sono metalli immersi in soluzioni dei loro ioni. Si fa ciò per raggiungere molto più velocemente l'equilibrio tra soluzione ed elettrodo, in quanto in acqua l'equilibrio è molto lento perché turbato dalla presenza degli ioni H_3O^+ che competono assieme agli ioni liberati dal metallo nell'acqua per ritornare sull'elettrodo stesso.

L'elettrodo partecipa attivamente alla reazione, ossia è il metallo che libera ioni in soluzione, i quali lasciano elettroni sul metallo:



8.2.2 Elettrodo di seconda specie

In questo caso il metallo è a contatto con un suo sale poco solubile, ad esempio argento Ag a contatto con cloruro di argento AgCl che è un sale insolubile. A sua volta il sale è a contatto con una soluzione di un sale (ovviamente solubile) che abbia l'anione in comune col sale poco solubile, quindi nel nostro esempio dovrà essere un sale che ha come anione lo ione cloruro, come il cloruro di potassio KCl . Un altro esempio è il mercurio Hg messo a contatto con un suo sale poco solubile che è il cloruro mercuroso Hg_2Cl_2 (nota: i pedici non possono essere semplificati, tra poco vedremo perché), che a sua volta è a contatto con cloruro di potassio KCl .

Nello specifico, ciò che avviene nel primo esempio è che l' AgCl in minima parte si dissocia in Ag^+ e Cl^-

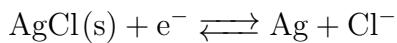


Se poi cediamo un elettrone ad Ag^+ , questo diventa Ag^0 , cioè argento metallico:



In questo modo abbiamo ridotto l'argento.

La reazione totale allora sarà



8.2.3 Elettrodo di terza specie

In esso un metallo nobile (cioè che non prende parte ai processi elettrolitici, funge solo da trasportatore di cariche) è immerso in una soluzione che contiene già stati ossidati e stati ridotti di un qualunque sistema redox.

Un esempio è un elettrodo di platino Pt che è un metallo nobile, immerso in una soluzione contenente un sale di ferro (II) e uno di ferro (III). Il platino fungerà solo da trasportatore di carica e lo stato ossidato e quello ridotto saranno rispettivamente lo stato ferrico e lo stato ferroso.

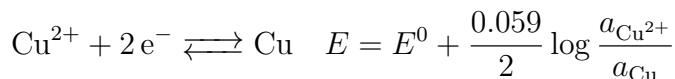
Consideriamo il permanganato MnO_4^- . Esso in ambiente fortemente acido acquista 5 elettroni e diventa Mn^{2+} , quindi MnO_4^- è lo stato ossidato e Mn^{2+} quello ridotto.

Va da ricordare che in ambiente fortemente acido ci sono ioni H_3O^+ , quindi la forma ossidata non è solo il permanganato ma anche gli ioni H_3O^+ . Anche in questo caso se usiamo il platino sarà un elettrodo di terza specie perché viene semplicemente immerso e funge da trasportatore di elettroni.

Un altro esempio è il chinidrone, una miscela di due polveri bianche, il chinone e l'idrochinone, che sono la forma ossidata e la forma ridotta. Sono utili perché permettono di misurare in maniera veloce il pH. Se immergiamo un filo di platino in una soluzione di questi composti, agirà come un elettrodo di terza specie.

Scriviamo le equazioni di Nernst relative ai vari elettrodi:

- **Elettrodo di prima specie**



$$a_{\text{Cu}} = 1 \implies E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Questa sarà la d.d.p. di questo semielemento/elettrodo.

Va da ricordare che poi nei calcoli usiamo la concentrazione, non l'attività.

- **Elettrodo di terza specie**

Per convenzione le reazioni si scrivono come riduzione, quindi



$$E = E^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$



Questa è la semi-reazione relativa al permanganato. La d.d.p. relativa ad un filo di platino immerso in una soluzione di MnO_4^- e Mn^{2+} sarà

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Attenzione! Abbiamo scritto d.d.p. ma è corretto dire il potenziale.

8.2.4 Elettrodo normale standard ad idrogeno

Finora non siamo stati in grado di misurare i potenziali. Per fare ciò si sceglie un elettrodo e si usa come riferimento. Ad esso si assegna un potenziale arbitrario (nel caso particolare si è assegnato valore zero) e si usa questo come secondo elettrodo per fare le misure di tutti i potenziali di qualunque altro elettrodo.

Quindi la d.d.p. tra elettrodo e soluzione non è misurabile perché dovremmo introdurre un tester che farebbe da secondo elettrodo.

Come riferimento si è scelto l'elettrodo normale standard a idrogeno:



Immaginiamo di avere un beker contenente una soluzione 1 molare di HCl in cui mettiamo un filo di platino saldato ad una lamina di platino, la quale in superficie è ricoperta di una polvere finissima di platino. Tale oggetto si chiama *platino platinato*. Viene rivestito per aumentare la superficie di disposizione, perché si conta la superficie di ogni granello. Facciamo gorgogliare (quindi sotto la lamina) l'idrogeno che è un gas. Esso gorgogliando aderisce alla superficie della lamina, in quanto i grani finissimi di platino che ricoprono la lamina di platino fungono da supporto per le bollicine di idrogeno che vanno ad aderire sulla lamina.

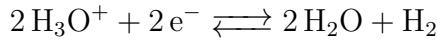
Perché si chiama standard?

Dato che abbiamo idrogeno che gorgoglia alla pressione di 1 atm e a 25° C, siamo in condizioni standard.

Perché si chiama normale?

La normalità è definita come il numero di equivalenti su un litro di soluzione. Nel caso dell'acido cloridrico che libera un solo protone, molarità e normalità coincidono perché coincidono moli ed equivalenti, per cui concentrazione 1 molare significa anche concentrazione 1 normale in questo caso.

La reazione che avviene è



Può anche essere immaginata come due ioni H^+ che acquistano 2 elettroni e formano H_2 . In entrambi i casi è una riduzione.

Il potenziale di questa reazione è

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

L'attività di un gas che gorgoglia a pressione atmosferica è pari a 1, per cui

$$E = E^0 + 0.059 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

L'attività degli ioni H_3O^+ è pari a 1 (perché 1 molare), quindi il logaritmo si azzera e otteniamo $E = E^0$. In queste condizioni il potenziale dell'elettrodo normale standard ad idrogeno è pari a $0.000V$.

Dunque tutte le volte che vogliamo misurare il potenziale di un qualunque elettrodo, dato che per fare una misura serve un secondo elettrodo useremo questo come riferimento. Ne segue che tutti i potenziali che misureremo saranno dei potenziali normali standard E^0 .

In realtà è difficoltoso usare questo elettrodo, perché si deve avere una bombola che eroga costantemente idrogeno ad 1 atm esatto. Pertanto questo elettrodo è il riferimento teorico ma non quello che si usa praticamente.

8.2.5 Elettrodo a calomelano saturo

È un elettrodo a mercurio ed è quello che poi viene usato nella pratica. Si chiama così perché è presente il composto Hg_2Cl_2 , che si chiama calomelano.

Perché non possiamo semplificare i pedici in Hg_2Cl_2 ?

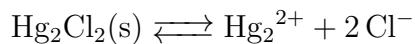
Perché lo ione in soluzione non è Hg^+ ma è Hg_2^{2+} , cioè ci sono due ioni che stanno assieme formando un dimero.



Tale elettrodo è costituito da un bulbo di vetro in cui abbiamo mercurio Hg liquido. Per realizzare il contatto elettrico è saldato al bulbo un filo di platino che tocca il mercurio dentro ed esce fuori. In questo modo il contatto elettrico è assicurato sia dentro che fuori.

Il metallo deve essere a contatto con una soluzione di un suo sale poco solubile, che è l' Hg_2Cl_2 . Questo a sua volta è a contatto con un sale con cui ha in comune l'anione, che è il KCl . Quest'ultimo si trova nella gelatina di agar-agar che costituisce il ponte salino. In questo modo in questo elettrodo abbiamo entrambi i collegamenti: il filo metallico e il ponte salino per collegarlo ad un'altra soluzione.

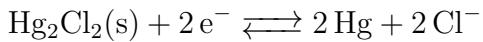
Ciò che avviene è che l' Hg_2Cl_2 si dissocia in Hg_2^{2+} più due ioni cloruro Cl^- :



Se poi ad Hg_2^{2+} forniamo due elettroni otteniamo due atomi di mercurio:



Globalmente la reazione sarà



Il potenziale di questa reazione sarà

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}}{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}$$

Il mercurio è un metallo puro, quindi la sua attività è unitaria. Il calomelano saturo è un solido puro e l'attività dei solidi è sempre unitaria. Quindi resta

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2} \implies E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cl}^-}^{-2} \\ &\implies E = E^0 - \frac{0.059}{2} \cdot 2 \log a_{\text{Cl}^-} \implies E = E^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Il potenziale di Nernst di questo elettrodo dipenderà allora dalla concentrazione dello ione cloruro (infatti se misuriamo una d.d.p. tra questo elettrodo e quello normale standard a idrogeno, dato che per definizione il potenziale del secondo è pari a zero, quello che misuriamo è imputabile tutto a questo elettrodo). Abbiamo così scoperto un modo per misurare la concentrazione di uno ione. Se ad esempio vogliamo sapere se dell'acqua è potabile, misurando la d.d.p. è possibile calcolare la concentrazione degli ioni Cl^- .

Con questo metodo siamo in grado di costruire una reazione che ci permette, tramite una misura di d.d.p., di quantificare la presenza (cioè la concentrazione) di uno ione, e ciò per qualunque specie chimica. Gli oggetti che permettono tali misure si chiamano *elettrodi ion-selettivi*. Essi sono sensori elettro-chimici, che una volta immersi leggono la concentrazione dello ione. Ce n'è uno specifico per ogni ione.

Quindi ciò che si deve fare è andare a cercare la reazione giusta, quella più adatta, poi costruiamo un elettrodo il cui potenziale dipenda, tramite questa reazione, da ciò che vogliamo misurare.

La maggior parte dei sensori usa l'elettrochimica.

Nel nostro esempio tale elettrodo ci permette di misurare la concentrazione del KCl . Se questo dovesse essere 1 molare, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ e allora diventa $E = E^0 = 0.268V$.

Nota: nelle misure di potenziale si usano 3 cifre dopo la virgola.

Quindi l'elettrodo di riferimento è quello normale standard a idrogeno, ma quello che poi si usa è l'elettrodo a calomelano saturo che, se costruito in modo tale che l'attività dello ione cloruro sia unitaria, avrà un potenziale pari a quello sopra. Esso è semplice da usare perché per toccare qualunque cosa c'è solo un filo di platino e nella sua struttura è già incluso il ponte salino.

Quello che si fa nella pratica è immergere il ponte salino nel beker contenente l'altro elettrodo e col filo di platino tocchiamo il tester. A questo punto poggiamo un puntale sul filo di platino e l'altro sul secondo elettrodo.

Inizialmente non si era pensato di mettere il filo di platino. Al suo posto il bulbo aveva un piccolo foro da cui il mercurio gocciolava lentamente. La goccia che stava per cadere era a contatto con il mercurio dentro e con la soluzione esterna. Tale sistema si chiamava *elettrodo a goccia di mercurio*. La limitazione era che il mercurio si esauriva, quindi si è messo il filo di platino per mantenere il contatto.

8.2.6 Elettrodo d'argento

Simile a quello a calomelano, in esso abbiamo un filo di argento Ag che è a contatto col cloruro di argento, il quale a sua volta è a contatto con cloruro di potassio. La reazione che avviene è



Il potenziale sarà

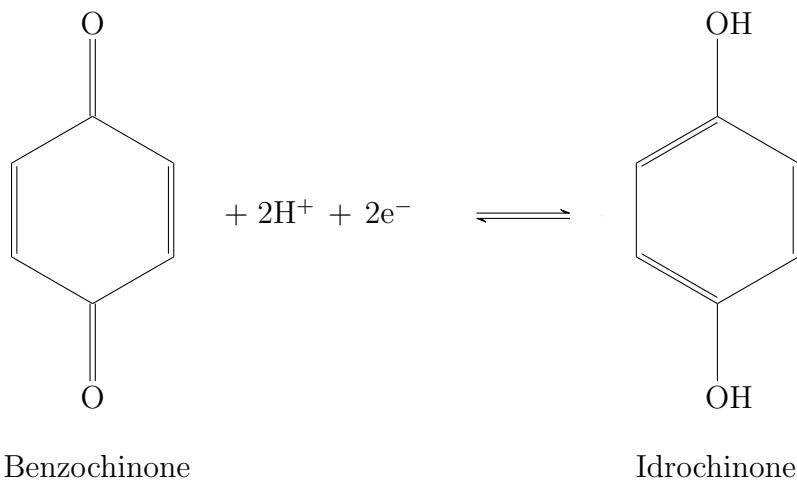
$$E = E^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

Anche questo è un elettrodo il cui potenziale dipende dalla concentrazione degli ioni cloruro.

Se questa concentrazione è pari a 1 il potenziale sarà $E = 0.2355V$.

8.2.7 Elettrodo al chinidrone

Il chinidrone è formato da benzochinone e idrochinone, forma ossidata e forma ridotta:



Esse sono due polveri bianche che per questo tipo di misure vengono vendute già mescolate insieme in quantità equimolari.

Il potenziale sarà

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Benzochinone}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Idrochinone}}}$$

Essendo equimolari, qualunque sia il volume di chinidrone preso avremo le stesse moli di benzochinone e idrochinone, per cui la concentrazione sarà identica, quindi le loro attività si semplificano qualunque sia il volume. Avremo allora

$$E = E^0 + 0.059 \log a_{\text{H}^+}$$

Il logaritmo ricorda molto il pH, che può essere calcolato se scriviamo E come

$$E = E^0 - 0.059 \log \left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}} \right)$$

Vediamo adesso una tabella di valori dei potenziali per i vari elettrodi. In essa abbiamo valori di potenziali standard sia negativi che positivi. Il riferimento è l'elettrodo a idrogeno, per il quale la reazione di riduzione ha potenziale di riduzione E^0 pari a 0.

Reazione	E^0 (V)	Reazione	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.10
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924	$\text{S} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.14
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.76	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} (\text{HCl } 1\text{F})$	0.15
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7109	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.158
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.375	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2682
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-2.10	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.71	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.22	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.536
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.03	$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.682
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.7961
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74	$\text{Ag} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.72	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.60	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.557	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.51	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.087
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.409	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.2
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.21
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4026	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.40	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.3363	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.230	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{N}_2 + 5\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.23	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1.50
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1364	$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{Pb} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1263	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$	1.776
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.000	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{HNO}_3 \text{ 3F})$	1.842
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.0	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

Riprendiamo il primo esempio di pila: se immersiamo un filo di rame in acqua, esso libera ioni e si carica negativamente. Analogamente avviene con un filo di zinco. Tuttavia uno dei due elementi libera molti più ioni di quanti ne liberi l'altro, e di conseguenza si caricherà molto più negativamente. Se allora li accoppiamo, diremo che quello più negativo sarà il polo negativo e l'altro il polo positivo, in quanto da un punto di vista dell'energia potenziale gli elettroni fluiranno da quello più carico negativamente a quello meno carico negativamente.

Dal concetto di elettronegatività sappiamo poi che ci sono elementi a bassa elettronegatività che tendono a cedere elettroni e elementi ad alta elettronegatività che tendono invece ad acquistarli. Se allora avessimo, ad esempio, un filo di sodio e lo immersessimo in acqua, questo libererebbe ioni e qualora fosse possibile (non lo è perché esplode) si caricherebbe negativamente ciò che non si scioglie (il filo di sodio si scioglie subito, liberando idrogeno) di una quantità enorme di elettroni, ed infatti troviamo il sodio tra gli elettrodi a potenziale più negativo insieme a litio, potassio e calcio perché liberano molti ioni.

Sotto l'idrogeno abbiamo invece potenziali positivi, e il più alto è quello dato dalla riduzione del fluoro.

Va da notare che i valori sono quelli di E^0 perché se la concentrazione è unitaria il logaritmo si annulla e ciò che si misura è proprio E^0 . Ricordiamo poi che è possibile misurare questo usando come riferimento l'elettrodo standard a idrogeno, in modo tale che il potenziale misurato sia imputabile tutto all'elettrodo.

L'importanza di costruire una scala di valori è che se vogliamo calcolare il potenziale di un elettrodo dobbiamo innanzitutto conoscere il suo E^0 , perché in funzione del suo valore potremo prevedere se effettivamente le reazioni di riduzione avvengono. Infatti un semielemento si riduce tanto più facilmente quanto maggiore è il valore del suo potenziale normale standard. Quindi se abbiamo un insieme di reazioni, avverrà quella la cui specie che si riduce ha il potenziale più alto.

Se ad esempio avessimo cloruro di sodio in acqua, applicando una d.d.p. e immergendo due fili di platino, non potremo mai ridurre il sodio in acqua perché in acqua abbiamo ioni H_3O^+ che possono ridursi dando H_2O e il loro potenziale è zero, mentre il potenziale di riduzione del sodio è -2.7109, che è più basso. Ne segue che se facessimo l'elettrolisi di una soluzione di NaCl svilupperemmo idrogeno e non il sodio. Pertanto dal punto di vista termodinamico in acqua non possiamo ridurre nessuno degli elettrodi che stanno sopra l'idrogeno, perché hanno tutti potenziale negativo, quindi anziché loro sarà l'idrogeno a ridursi.

Quindi si riducono le specie che hanno il potenziale standard maggiore. Tutti gli elementi a potenziale negativo non vedranno mai sviluppata la loro riduzione in soluzione, al loro posto sarà lo ione H^+ a ridursi in idrogeno: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$.

In generale quindi possiamo scrivere una redox, ma non è detto che avvenga.

ES.1

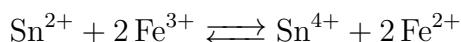


In questa reazione quello che pensiamo che avvenga è che lo ione ferroso Fe^{2+} liberi un elettrone e lo catturi lo stagno, il quale esiste in stato di ossidazione +2 e +4, quindi vuole 2 elettroni per passare da Sn^{4+} a Sn^{2+} . Dato che nel passaggio in ione ferrico Fe^{3+} il ferro libera un solo elettrone ci serviranno due ioni Fe^{2+} , che libereranno 2 elettroni i quali verranno catturati da uno ione Sn^{2+} . Per vedere se tale reazione avviene, andiamo a vedere gli E^0 delle riduzioni di Sn^{4+} a Sn^{2+} e di Fe^{3+} a Fe^{2+} :

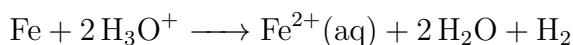
$$E_0 \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0.15V$$

$$E_0 \quad \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77V$$

Nella reazione è lo stagno a ridursi da +4 a +2, ma il potenziale della coppia dello stagno è minore di quello del ferro che è la specie che si ossida. Ne segue che questa reazione non avviene, anzi avviene la reazione opposta:



ES.2



Il ferro in acqua arrugginisce in quanto il Fe^0 libera 2 elettroni e diventa Fe^{2+} . Questi due elettroni vengono catturati da due ioni H^+ che diventano H_2 . Il potenziale dell'idrogeno

è zero, ed è la specie che si sta riducendo: da 2H^+ a H_2 , mentre il potenziale di riduzione del ferro è -0.41V. Dato che è minore, la reazione avviene e il ferro in acqua arrugginisce.

ES.3



Il rame in acqua si scioglie e dà Cu^{2+} liberando due elettroni, i quali vengono presi da due ioni H^+ che diventano H_2 .

Il potenziale dell'idrogeno è zero, quello della riduzione del rame è 0.337 V. Essendo più alto il potenziale delle specie che si ossida, questa reazione non può avvenire. Ecco perché i fili di rame possono essere lasciati scoperti, perché non si scioglie.

Excusus: la placcatura

Placcare un oggetto in un certo metallo significa prendere tale oggetto, immergerlo in una soluzione di un sale del metallo con cui vogliamo realizzare la placcatura (ad esempio per gli oggetti placcati in argento si usa il nitrato d'argento) e a questa applichiamo una d.d.p. in modo tale che il metallo si depositi come un film sottile omogeneo.

Quali metalli possiamo far depositare in acqua? Tutti quelli che hanno il potenziale maggiore di zero, perché altrimenti anziché ridursi il metallo gli elettroni saranno presi dall'idrogeno piuttosto che dagli ioni metallici.

8.2.8 Pile chimiche (schematismo)



In questo schema la doppia linea indica un ponte salino, mentre la linea singola si utilizza per separare sostanze in fase diverse nella stessa soluzione.

ES.1



Abbiamo un filo di platino e uno di argento.

Il filo di argento è immerso in una soluzione di un sale di argento, quello di platino in una soluzione di ioni H_3O^+ (è l'elettrodo normale standard ad idrogeno in cui abbiamo un filo di platino ma la reazione che avviene è che due ioni H_3O^+ danno luogo a due molecole d'acqua più H_2).

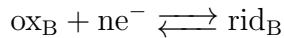
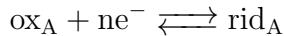
ES.2



Abbiamo un filo di platino immerso in una soluzione che contenga stato ossidato e stato ridotto della stessa specie: Sn^{2+} e Sn^{4+} , con due diverse concentrazioni a_1 e a_2 .

Abbiamo poi un secondo filo di platino che è immerso in una soluzione che contiene Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Quindi in generale se abbiamo due semielementi A e B avremo



La forma ossidata di A acquista un certo numero di elettroni e diventa la forma ridotta di A. Analogamente per B.

Attenzione! Sebbene semielemento sia sinonimo di elettrodo, qua lo usiamo per indicare le specie in soluzione perché il platino è un metallo nobile.

I potenziali di A e B sono

$$E_A = E_A^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}_A}}{a_{\text{rid}_A}}$$

$$E_B = E_B^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}_B}}{a_{\text{rid}_B}}$$

Facciamone la differenza

$$E = E_A - E_B = E_A^0 - E_B^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}_A} \cdot a_{\text{rid}_B}}{a_{\text{ox}_B} \cdot a_{\text{rid}_A}}$$

Se le forme ridotte sono metalli, le loro attività saranno untarie. Inoltre se le concentrazioni delle forme ossidate sono 1 molari anche le loro attività saranno unitarie. Allora il logaritmo si elide e abbiamo

$$E = E_A^0 - E_B^0$$

cioè E dipenderà solo dalla differenza dei due E^0 .

Consideriamo il caso della pila di Daniell, avente rame e zinco. Per essa si ha

$$E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.10V$$

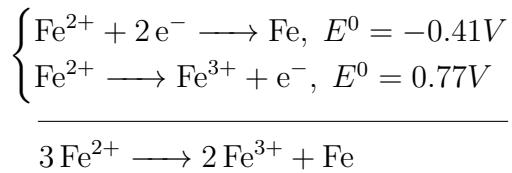
Questo sarà il potenziale generato dalla pila.

Ricorda: Il semielemento a potenziale maggiore sarà il polo positivo (+) della pila.

8.2.9 Reazioni di disproporzione $E(\mathbf{A}/\mathbf{A}_{\text{rid}}) > E(\mathbf{A}_{\text{ox}}/\mathbf{A})$

La disproporzione (o dismutazione) è una reazione in cui la stessa specie chimica si ossida e si riduce, cioè mettiamo in acqua una specie e quello che avviene è che uno ione perde elettroni, ossidandosi, mentre un altro ione della stessa specie li acquista, riducendosi. Un esempio è il cloro in acqua usato come agente disinettante: esso diventa ipoclorito (ossidandosi) e cloruro (riducendosi) a basse temperature, mentre ad alte temperature diventa clorato (ossidandosi) e cloruro (riducendosi).

Vediamo degli esempi:

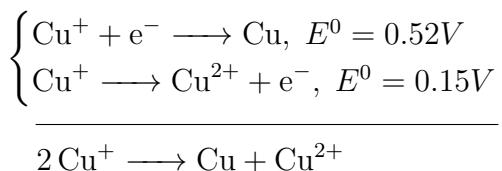
ES.1

Immaginiamo di avere Fe^{2+} . Esso può acquistare 2 elettroni e diventare Fe^0 o può perdere un elettrone e diventare Fe^{3+} (i suoi stati di ossidazione sono 0, +2 e +3).

Se quindi abbiamo il Fe^{2+} che è l'intermedio possiamo passare da uno stato all'altro.

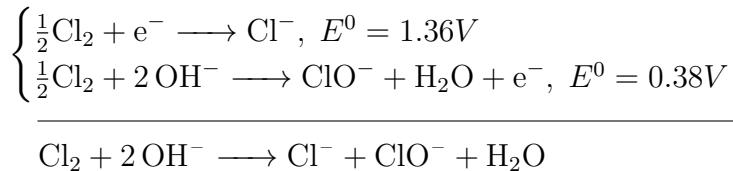
Se mettiamo Fe^{2+} in acqua creiamo disproporziona di questo?

Per capirlo andiamo a vedere i potenziali delle due diverse reazioni: quella di riduzione da Fe^{2+} a Fe^0 e quella di ossidazione da Fe^{2+} a Fe^{3+} . Siccome l' E^0 della reazione di riduzione è minore di quello della reazione di ossidazione, la disproporziona NON avviene.

ES.2

Lo ione rameoso Cu^+ può cedere un elettrone e diventare ione rameico Cu^{2+} o può acquistare un elettrone e passare a Cu. In questo caso il potenziale della reazione di riduzione è maggiore di quello della reazione di ossidazione, quindi la dispersione avviene. Ne segue che in acqua non possiamo tenere Cu^+ , perché esso disproporziona e dà rame metallico e ione rameico Cu^{2+} . Quindi se mettessimo del cloruro rameoso in acqua, dopo un po' non ne avremo più, ma al suo posto troveremo al fondo una polvere di rame metallico e in soluzione cloruro rameico, che dà proprietà estremamente diverse (infatti Cu ha 11 elettroni, Cu^+ 10 e Cu^{2+} 9. Ciò fa sì che siccome Cu^+ è un sistema pari avrà proprietà diamagnetiche, mentre poiché Cu^{2+} è un sistema dispari avrà proprietà paramagnetiche.).

Quindi se mettessimo in soluzione acquosa un sale rameoso lo perderemmo. Ce ne accorgiamo subito in quanto i colori del Cu^+ e del Cu^{2+} sono totalmente diversi. Il motivo è che il rame è il penultimo elemento della riga di transizione e la sua configurazione elettronica è $4s^13d^{10}$, cioè un elettrone salta dal 4s e va al 3d per riempire i livelli d. Se gli strappiamo un elettrone, strapperemo l'unico elettrone 4s, ottenendo così la configurazione $4s^03d^{10}$; se strappassimo un ulteriore elettrone avremmo Cu^{2+} , che ha configurazione $4s^03d^9$. In altre parole nel Cu^+ abbiamo i livelli d pieni, nel Cu^{2+} no, e in conseguenza a ciò le transizioni elettroniche sono totalmente diverse, ossia se gli orbitali d sono totalmente pieni non ci saranno transizioni elettroniche all'interno di questi, mentre se sono parzialmente occupati avremo tali transizioni. In conseguenza a ciò i colori sono diversi: il Cu^{2+} in acqua è azzurrino, i composti insolubili di Cu^+ (perché se sono solubili abbiamo appena visto che non si mantengono in soluzione) bruni/rossastri.

ES.3

Spesso si "potabilizzano" le acque con il cloro. Vediamo che si intende.

Nella prima reazione un atomo di cloro acquista un elettrone e diventa Cl^- , riducendosi. Nella seconda reazione, l'altro atomo di cloro della stessa molecola (perché il cloro si trova in forma Cl_2), in ambiente appena basico diventa ione ipoclorito ClO^- , il che significa che lo stato di ossidazione del cloro è +1, cioè si è ossidato. Siccome il potenziale di riduzione è maggiore di quello di ossidazione, la disproporzione del cloro avviene, cioè se mettiamo questo in acqua troviamo ione cloruro e ione ipoclorito. Quest'ultimo è anche noto come candeggina, la quale disinfecta l'acqua perché uccide i batteri.

ES.4

Se la reazione dell'ES.3 avviene, anziché a freddo, a caldo (circa 40°C), la specie ClO^- può acquistare elettroni e diventare ione cloruro, oppure può perdere elettroni e diventare ione clorato. Siccome anche in questo caso il potenziale di riduzione è maggiore del potenziale di ossidazione, la reazione di dismutazione avviene.

Quindi non è detto che in acqua il cloro dia cloruro e ipoclorito: può darsi che dia cloruro e clorato nel caso in cui siamo a caldo.

Questi due esempi mostrano che il cloro disproporziona in acqua.

8.2.10 Pile di concentrazione

Esempi di questo tipo di pile sono gli orologi a cristalli liquidi che sono senza batterie e i fili/poli sono conficcati in un frutto più o meno maturo, eppure il display si accende. Consideriamo due casi:

ES.1: Elettrodi identici immersi in soluzioni ad attività (concentrazione) diversa



Abbiamo un filo di rame immerso in una soluzione rameica con concentrazione a_1 e un altro filo di rame immerso in una soluzione rameica a concentrazione a_2 .

I potenziali di Nernst saranno

$$E_1 = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + \frac{0.059}{2} \log a_1$$

$$E_2 = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + \frac{0.059}{2} \log a_2$$

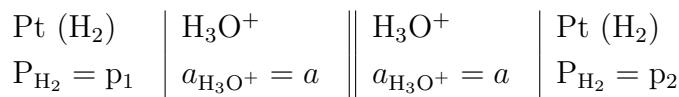
dove nel logaritmo c'è solo la concentrazione della forma ossidata dato che quella ridotta, essendo rame metallico, è pari a 1.

Supponiamo che $a_1 > a_2$, Allora $E_1 > E_2$ e avremo

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0.059}{2} \log \frac{a_1}{a_2}$$

Fin quando avremo due soluzioni identiche, cioè con gli stessi cationi, ma a concentrazioni diverse, sviluppiamo una piccola d.d.p.. Quindi tutte le volte che ci serviranno piccole d.d.p. costruiremo pile di concentrazione e non pile chimiche.

ES.2: Elettrodi ad attività diversa immersi in soluzioni identiche (cioè con la stessa concentrazione)



In queste due soluzioni immergiamo due fili di platino platinato. Affinché gli elettrodi abbiano attività diversa, su di essi dobbiamo far gorgogliare idrogeno a pressioni diverse P_1 e P_2 . Se $P_1 > P_2$ avremo che $E_2 > E_1$ (perché H_2 è la forma ridotta che va al denominatore) e quindi $E = E_2 - E_1$.

$$\begin{aligned} E_1 &= 0.059 \log \frac{a}{P_1} & E_2 &= 0.059 \log \frac{a}{P_2} \\ \implies E &= E_2 - E_1 = \frac{0.059}{2} \log \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

Quindi basta usare pressioni diverse dei gas idrogeno che gorgogliano sulle due lamine di platino immerse in due soluzioni aventi la stessa concentrazione per costruire una pila.

Dunque per costruire una pila basta che avvenga una redox se è una pila chimica, o che ci sia una differenza di concentrazione se è una pila di concentrazione.

8.2.11 Determinazione del pH di una soluzione

È possibile misurare il pH per via elettrochimica. Per fare ciò si usa come elettrodo di riferimento quello a calomelano saturo e l'elettrodo a chinidrone.

Si prende una soluzione di cui vogliamo misurare il pH e si mette del chinidrone in essa e poi si immerge un filo di platino (e così abbiamo costruito l'elettrodo a chinidrone); dopodiché si collega l'elettrodo a calomelano saturo tramite il ponte salino e si misura la d.d.p. tra i due elettrodi.

La d.d.p. sarà

$$E = E_{\text{CHIN}} - E_{\text{ECS}} \implies E_{\text{CHIN}} = E + E_{\text{ECS}}$$

$$\implies E_{\text{CHIN}} = E_{\text{CHIN}}^0 + 0.059 \log a_{\text{H}^+} = E + E_{\text{ECS}}$$

$$\Rightarrow E_{CHIN} = E_{CHIN}^0 - 0.059 \text{pH} = E + E_{ECS}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{-E - E_{ECS} + E_{CHIN}^0}{0.059}$$

Un altro modo per misurare il pH è usare due elettrodi a idrogeno immersi in una soluzione ad attività unitaria (questo sarà l'elettrodo normale standard ad idrogeno) e in una soluzione di cui vogliamo misurare il pH. L'attività di questa è quindi incognita, ma assumiamo sia minore di 1.



La d.d.p. sarà

$$E = 0.059 \log \frac{a'_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad a'_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \Rightarrow E = 0.059 \log \frac{1}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$\Rightarrow E = 0.059 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{E}{0.059}$$

8.3 Elettrolisi

8.3.1 Celle elettrolitiche

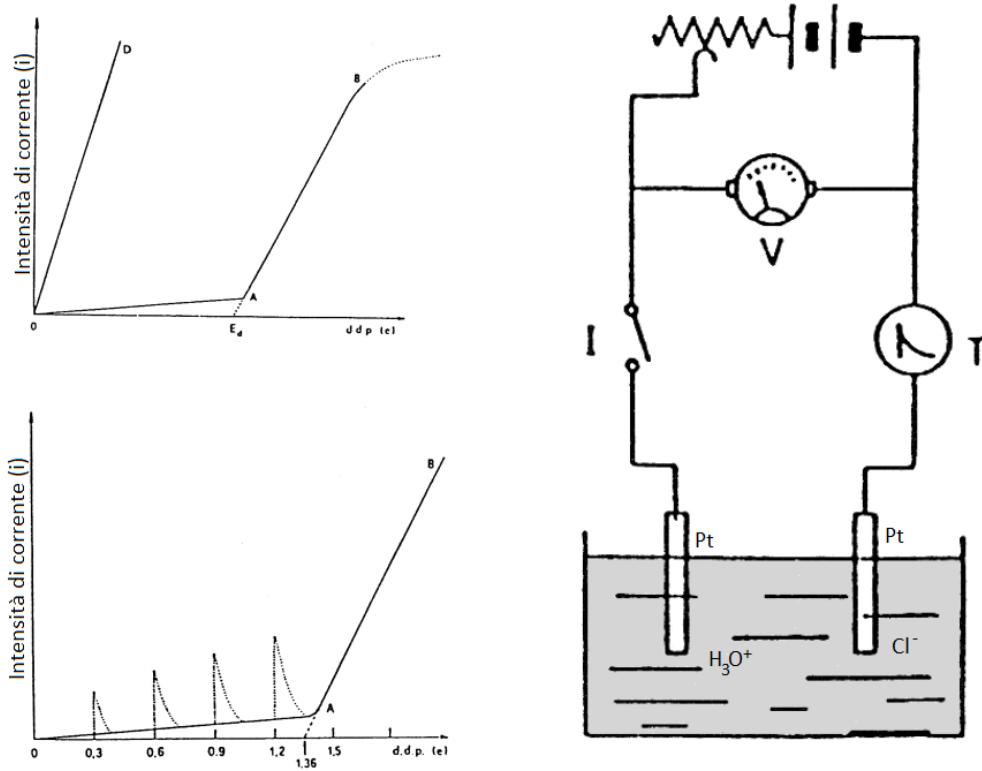
Finora abbiamo visto reazioni chimiche che generano energia elettrica. Facciamo il contrario: prendiamo una soluzione, immergiamo due elettrodi e applichiamo una d.d.p. dall'esterno.

Ciò che stiamo facendo è l'opposto di ciò che avviene nelle pile. In esse infatti sfruttiamo reazioni chimiche per generare energia elettrica, qui invece imponiamo una d.d.p. esterna e vogliamo vedere se avvengono reazioni chimiche. Tali reazioni dovranno avvenire, perché se avessimo elettroni sull'elettrodo e ioni positivi in soluzione, quest'ultimi tenderanno a depositarsi sull'elettrodo, catturando gli elettroni e quindi riducendosi.

Se però su un elettrodo si ha riduzione, sull'altro dovrà avvenire un'ossidazione perché il circuito deve essere chiuso, altrimenti non fluirebbero gli elettroni da un elettrodo all'altro.

Consideriamo allora una soluzione di HCl in cui immersiamo due fili di platino e applichiamo una piccola d.d.p. che va via via aumentando. Man mano che sale riportiamo su un grafico i valori di intensità di corrente misurata e la d.d.p. applicata dall'esterno. Ci si accorge che se abbiamo un filo metallico, all'aumentare della d.d.p. aumenta anche la corrente che passa sul filo, mentre se abbiamo una soluzione ciò non accade.

Se adoperiamo un amperometro avente prontezza elevata, il quale misura immediatamente le più piccole variazioni di corrente, ci accorgiamo che la corrente ha un picco e poi ritorna a zero. Man mano che la d.d.p. aumenta avremo diversi picchi, fin quando questa non raggiunge un certo valore. Se invece non avessimo uno strumento abbastanza pronto vedremmo una corrente di fondo che poi invece cresce bruscamente:



A cosa è dovuto questo fenomeno?

In soluzione abbiamo HCl. Stiamo mettendo due fili di platino, che è un metallo nobile, inerte; se applichiamo una d.d.p. ci aspettiamo che lo ione H_3O^+ acquisti due elettroni e diventi H_2 , cioè si riduca, e questi due elettroni vengono forniti da due ioni Cl^- che diventano Cl_2 . Quindi il cloro si ossida perché perde due elettroni (uno per atomo), l'idrogeno si riduce perché acquista questi due elettroni.

Ci aspettiamo quindi che da HCl si formi H_2 al catodo (le riduzioni avvengono sempre al catodo) e Cl_2 all'anodo. Se però questo fenomeno avviene significa che c'è uno scambio di elettroni, quindi dobbiamo vedere crescere l'intensità di corrente. Noi però vediamo che cresce per poi tornare a zero ripetutamente. Perché?

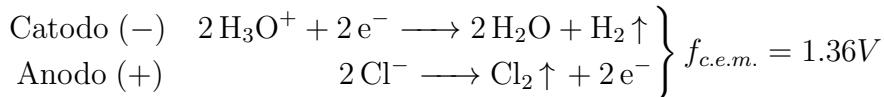
Ciò che succede è che la reazione avviene, ma nell'istante in cui si sviluppano le prime bollicine di H_2 queste resteranno aderite al catodo che è costituito da un filo di platino. Inoltre nell'istante in cui si sviluppano le prime bollicine di Cl_2 esse resteranno aderite

all'anodo. In questo modo esse trasformano gli elettrodi in platino in elettrodo a idrogeno e elettrodo al cloro. Questi due elettrodi accoppiati formano una pila che genera una d.d.p. chiamata **forza contro-elettromotrice**, in opposizione alla d.d.p. esterna. Quindi la pila (nel caso particolare della pila cloro-idrogeno) che si è formata a causa delle specie che si legano agli elettrodi genera una d.d.p. che ha segno opposto a quella che applichiamo, per cui il passaggio di corrente crolla.

Nota: la pila si è generata all'interno della cella elettrolitica.

Non vedendo passare corrente, aumentiamo la d.d.p. applicata. La reazione ripartirà, generando altro gas H₂ e altro gas Cl₂, quindi rispetto alla pila la loro attività aumenterà e dunque riaumenterà la $f_{c.e.m.}$, bloccando di nuovo la reazione. Continuando ad aumentare la d.d.p. esterna tale fenomeno si ripete, fino a quando la pressione dei gas che si stanno depositando sugli elettrodi raggiunge la pressione atmosferica. A quel punto non se ne potrà accumulare più: il gas successivo dovrà fuoriuscire perché supera la pressione atmosferica, quindi la $f_{c.e.m.}$ non aumenta più in quanto la concentrazione di cloro e idrogeno agli elettrodi non aumenta più avendo raggiunto il limite massimo che è 1 atm (non possiamo avere concentrazioni di gas superiore a 1 atm in un ambiente ad 1 atm).

Nel momento in cui vediamo i due gas fuoriuscire vuol dire che abbiamo fatto elettrolisi. Va da notare che con un filo metallico non è necessario superare una soglia, ma d'altronde le soluzioni conducono per la presenza di ioni (conduttori di seconda specie). Il potenziale di soglia è specifico per ogni reazione. Al di sopra di esso avviene l'elettrolisi. Al di sotto no.



Quindi se vogliamo elettrolizzare un metallo abbiamo un valore che è quello termodinamico, il quale deve essere superato per far sì che il fenomeno avvenga con efficienza. Ad esempio in questo caso se non superiamo 1.36 V non elettrolizzeremo mai l'acido cloridrico, e nemmeno se applichiamo proprio quel valore: dobbiamo applicarne di più. La tensione in più da applicare si chiama **sovratensione**. Essa si applica affinché il fenomeno avvenga in modo efficiente.

Per gli elementi che nella tabella dei potenziali stanno appena sopra l'idrogeno, se usiamo un filo di platino (perché dipende dall'elettrodo) la sovratensione da applicare è parecchia, circa 0.7 V.

Quindi, nonostante da un punto di vista termodinamico sembri impossibile, possiamo comunque ridurre i primi elementi sopra l'idrogeno, in quanto quest'ultimo su un elettrodo di platino si riduce solo se applichiamo una sovratensione di 0.6 V.

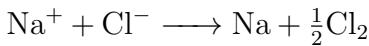
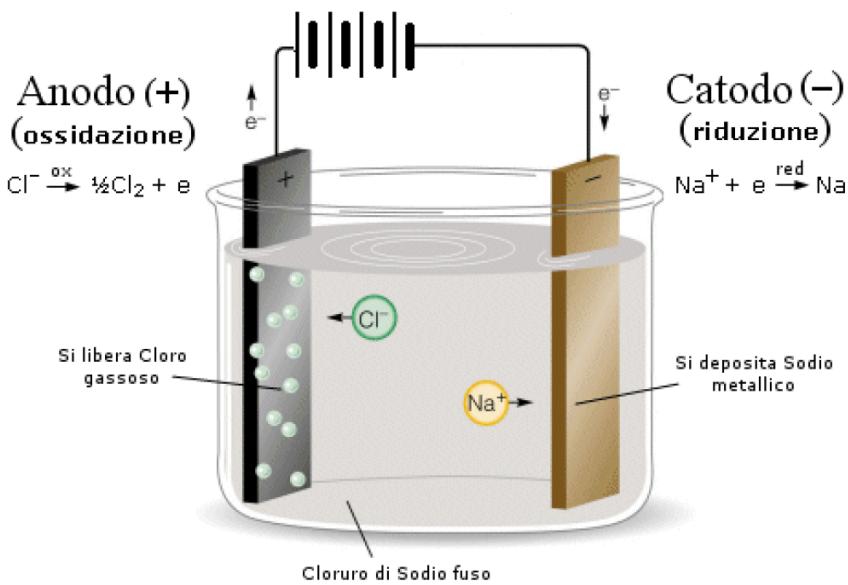
Continua però a valere la regola che se abbiamo più di una specie in soluzione, si ridurrà quella che ha un potenziale di riduzione maggiore.

8.3.2 Elettrolisi di sali fusi

Se avessimo delle soluzioni acquose di MgCl₂ o NaCl, non potremmo avere la riduzione degli ioni metallici Na⁺ in Na e Mg²⁺ in Mg, in quanto in acqua è presente lo ione H₃O⁺ che, avendo potenziale di riduzione maggiore, è la specie che si riduce.

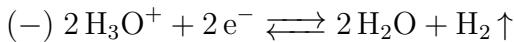
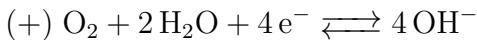
I sali fusi possono però essere ridotti anche in assenza di acqua, cioè in mezzi che non contengono lo ione H_3O^+ , in modo tale da non avere la preferenziale riduzione di questo in idrogeno.

Per far ridurre l' NaCl lo mettiamo in un crogiolo di ossido di alluminio Al_2O_3 (che può arrivare fino a 3000 gradi), riscaldiamo fino a 800°C cosicché l' NaCl fonde. Immersiamo gli elettrodi nel fuso e elettrolizziamo l' NaCl .



8.3.3 Elettrolisi dell'acqua

Si utilizzano due elettrodi di platino inseriti in una cella elettrolitica contenente acqua quasi pura (ad esempio con una piccola percentuale di acido solforico). Si fa circolare corrente continua tra gli elettrodi. La corrente elettrica dissocia le molecole d'acqua in ioni H_3O^+ e ioni OH^- . Al catodo (negativo) gli ioni H_3O^+ acquistano elettroni riducendosi a $\text{H}_2(\text{g})$ ed evaporando. All'anodo (positivo) gli ioni OH^- cedono elettroni ossidandosi, in modo da potersi combinare con altri ioni OH^- ossidati per dare O_2 gassoso.



$$\left. \begin{aligned} E_{(2\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)} &= 0.000 + 0.059 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ E_{(\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-)} &= 0.401 - 0.059 \log a_{\text{OH}^-} \end{aligned} \right\} f_{c.e.m.} = 1.23\text{V}$$

8.3.4 Accumulatore al piombo (batteria automobile)

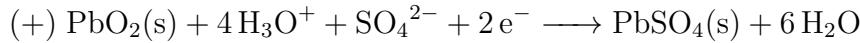


Abbiamo l'anodo costituito da piombo metallico e il catodo da PbO_2 (quindi Pb^{4+}). La soluzione che ci permette di trasportare gli elettrodi è acido solforico H_2SO_4 molto concentrato, al 30%, tant'è che quando si abbassa il livello del liquido nella batteria non si aggiunge acido ma acqua, in quanto l' H_2SO_4 bolle a 400°C , per cui se il livello si è abbassato sarà evaporata soltanto l'acqua.

Durante la fase di scarica ciò che succede è che il $\text{Pb}^0(\text{s})$ in presenza di acido solforico (e quindi di ioni solfato SO_4^{2-}) libera 2 elettroni, diventando Pb^{2+} . Si unisce quindi allo ione solfato dando PbSO_4 e liberando 2 elettroni.



Questi due elettroni vengono catturati dal $\text{PbO}_2(\text{s})$, e il piombo passa da Pb^{4+} a Pb^{2+} , per poi unirsi allo ione solfato e diventare PbSO_4 :



Quindi in entrambi i casi si forma PbSO_4 , però una volta a partire da Pb^0 che deve liberare 2 elettroni e una volta a partire da Pb^{4+} che deve acquistare 2 elettroni.

Nel processo di carica invece avviene l'opposto: abbiamo PbSO_4 (quindi Pb^{2+}) che nell'anodo assorbe 2 elettroni diventando $\text{Pb}(\text{s})$ mentre nel catodo cede 2 elettroni diventando Pb^{4+} :



La reazione che avviene globalmente è



Il piombo col biossido di piombo in acido solforico diventano PbSO_4 . La reazione va in entrambe le direzioni.

Calcoliamo la *f.e.m.*:

$$\begin{cases} \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-, E^0 = -0.36V \\ \text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}, E^0 = 1.69V \end{cases}$$



$$\implies E^0 = 1.69 - (-0.36) = 2.04V$$

Ogni coppia di elettrodi dà questo potenziale, per cui se vogliamo una d.d.p. di 12 V come nelle batterie delle auto dobbiamo mettere 6 coppie in serie.

8.3.5 Leggi di Faraday

Il fenomeno dell'elettrolisi è generato dalle due leggi di Faraday.

- **Prima legge di Faraday**

"La massa di una sostanza che si libera agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione."

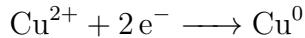
- **Seconda legge di Faraday**

"Al fine di liberare agli elettrodi 1 equivalente di una qualsiasi sostanza è necessario che attraverso la soluzione passino 96485 C (quantità nota come Faraday). Naturalmente se attraverso la soluzione passano n Faraday verranno liberati n equivalenti."

Il Faraday (F) è la quantità di elettricità portata da 1 mole di elettroni (N elettroni). Vediamo un esempio numerico:

EXR Che intensità di corrente I è necessaria affinché in 24 ore essa separi un kg di rame Cu da una soluzione a partire da Cu^{2+} ?

SOL: La reazione che deve avvenire è



Per le leggi di Faraday la quantità di sostanza depositata agli elettrodi è proporzionale ai Faraday di corrente passati. In particolare 1 Faraday di corrente deposita sempre 1 equivalente, e ciò per qualsiasi sostanza. 1 Faraday equivale a 96485 C.

La carica Q è pari a

$$Q = I \cdot t(s)$$

Vediamo quanti equivalenti ci sono in un kg di rame. Il peso atomico del rame è 63.546, ma siccome stiamo scambiando due elettroni il peso equivalente sarà diviso 2, cioè 31.773. Pertanto in un kg di rame avremo

$$\frac{1000}{31.773} = 31.4733 \text{ equivalenti}$$

Per depositarli saranno necessari 31.4733 F di corrente, cioè $31.4733 \cdot 96485 = 3036701.351$ C. Questa carica, divisa per il tempo espresso in secondi, darà l'intensità di corrente necessaria:

$$\frac{Q}{t(s)} = I = \frac{3036701.351}{24 \cdot 3600} = 35.147 \text{ Ampere}$$

Appendice A

Esercizi

Nel seguente capitolo sono riportati sia esercizi svolti a lezione dal professore (indicati con \star) che esercizi di compiti passati che abbiamo provato a risolvere. Di questi non garantiamo la corretta risoluzione.

A.1 Reazioni

A.1.1 Reazioni di combustione

La combustione è una reazione chimica che comporta l'ossidazione di un combustibile da parte di un comburente (che in genere è rappresentato dall'ossigeno presente nell'aria). Nella maggior parte dei casi considereremo combustioni in cui un composto reagisce con ossigeno per produrre acqua e anidride carbonica.

Per bilanciare una reazione di combustione, innanzitutto bilanciamo gli atomi di carbonio (C), dopodiché bilanciamo gli atomi di idrogeno (H) e infine bilanciamo gli atomi di ossigeno (O). Facciamo un esempio: consideriamo la reazione



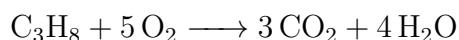
A sinistra abbiamo 3 atomi di carbonio, quindi moltiplichiamo CO_2 per 3:



Abbiamo poi 8 atomi di idrogeno a primo membro, quindi ne dobbiamo avere altrettanti a destra. poiché la specie è H_2O , moltiplichiamo semplicemente per 4



Infine notiamo che a destra abbiamo $3 \times 2 + 4 \times 1 = 10$ atomi di ossigeno, che dobbiamo avere pure a sinistra. Visto che la specie è O_2 , moltiplichiamo solo per 5:



1.1.1★ Supponiamo di avere 0.2094 grammi di un composto contenente carbonio. Sappiamo che da esso si ottengono 0.5328 grammi di biossido di carbonio:



(abbiamo cioè un composto che contiene carbonio ma non sappiamo quanto, sarà una parte della massa. Alla fine dopo varie reazioni si ottiene quella massa di anidride carbonica)

Qual è la percentuale di carbonio nel campione originale?

Svolgimento

L'unica cosa che al momento possiamo scrivere è che, qualunque sia il composto, abbiamo C e avremo CO₂, per cui il rapporto stechiometrico tra C e CO₂ è 1:1, e dunque una mole di carbonio darà una mole di CO₂ (in generale avremo tante moli di CO₂ quante sono le moli di C).

Iniziamo a calcolare il numero di moli di CO₂ ottenute, in quanto conosciamo sia la massa che la massa molare di carbonio e ossigeno. avremo

$$MM_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 15.9994 + 12 = 44.0098 \approx 44$$

Le moli di CO₂ saranno date dal rapporto tra la massa e il peso molecolare:

$$n = \frac{0.5328}{44.0098} = 0.012106 = 1.2106 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Questo sarà anche il numero di moli di carbonio in quanto c'è lo stesso coefficiente stechiometrico.

Per ottenere i grammi di carbonio che hanno reagito, basterà moltiplicare il numero di moli per la massa dell'atomo di carbonio

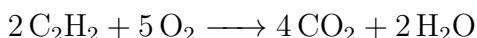
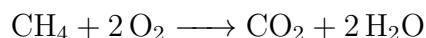
$$m = 1.2106 \cdot 10^{-2} \cdot 12.011 = 0.14541 \text{ g}$$

Notiamo che questi grammi sono inferiori ai grammi del composto di partenza. Se volessimo calcolare la percentuale di carbonio presente nel composto di partenza avremo

$$\% \text{ C} = \frac{0.14541}{0.2094} \cdot 100 = 69.44\%$$

In questo modo calcoliamo la percentuale di carbonio contenuta in una data massa di un composto contenente sia carbonio che altro.

1.1.2★ Una miscela gassosa è costituita da ossido di carbonio CO, metano CH₄ e acetilene C₂H₂. Il suo volume totale è 50 mL. A questa miscela vengono aggiunti 150 mL di ossigeno e il tutto viene fatto esplodere¹. Le tre reazioni saranno



¹Nota: ciò che finora ha detto il testo è che "aggiungiamo" 150 mL di ossigeno e non che "sono necessari". Bisogna allora capire nel seguito del testo se questo ossigeno è insufficiente, è esattamente quello necessario o è in eccesso.

Poniamo $x = V_{\text{CO}}$, $y = V_{\text{CH}_4}$, $z = V_{\text{C}_2\text{H}_2}$. Una prima equazione relativa al volume sarà

$$x + y + z = 50 \text{ mL}$$

I gas post-combustione vengono raffreddati.

Attenzione: mentre a seguito del raffreddamento l'anidride carbonica resta gassosa, l'acqua condensa. Ne segue che nel misurare il volume dei gas post-raffreddamento l'acqua non sarà considerata.

Il volume post-raffreddamento è di 122.5 mL.

Questo gas (che poi nei fatti è CO_2 ed eventualmente ossigeno in eccesso) viene fatto assorbire su potassa, ossia l'anidride carbonica, che è un ossido acido, viene fatto reagire con idrossido di potassio KOH per formare il sale carbonato di potassio che è detto potassa:



(In questo modo sottraiamo tutta la CO_2 perché il testo dice che viene assorbita)

Il volume residuo sarà di 57.5 mL. Calcolare i volumi finali dei tre composti.

Svolgimento

Dal testo deduciamo che avevamo ossigeno in eccesso perché i prodotti di reazione sono solo anidride carbonica e acqua, ma avendo fatto raffreddare i gas l'acqua è condensata e avremmo dovuto avere solo CO_2 e quindi del volume di 122.5 mL dopo aver fatto assorbire questo gas in una soluzione di KOH non avremmo dovuto trovare nulla di più perché la CO_2 viene fatta reagire tutta, per cui il volume che troviamo è dell'ossigeno in eccesso. Ne segue che possiamo calcolare il volume della CO_2 come differenza tra il volume finale ed il volume dell'ossigeno:

$$V_{\text{CO}_2} = V_f - V_{\text{O}_2} = 122.5 - 57.5 = 65 \text{ mL}$$

Questa sarà la CO_2 prodotta.

A questo punto, se abbiamo messo 150 mL di ossigeno e ne abbiamo un eccesso di 57.5, l'ossigeno utilizzato sarà

$$\text{O}_2(\text{consumato}) = 150 - 57.5 = 92.5 \text{ mL}$$

cioè quello che reagisce.

Possiamo scrivere un'equazione per il volume dell'ossigeno consumato

$$\frac{1}{2}x + 2y + \frac{5}{2}z = 92.5$$

e una per l'anidride carbonica prodotta:

$$x + y + 2z = 65$$

Mettendo insieme le equazioni avremo:

$$\begin{cases} x + y + z = 50 \\ \frac{1}{2}x + 2y + \frac{5}{2}z = 92.5 \\ x + y + 2z = 65 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \begin{cases} x + y + z = 50 \\ x + 4y + 5z = 185 \\ x + y + 2z = 65 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} -3y - 4z = -135 \\ 3y + 3z = 120 \end{cases} \\ \begin{cases} y = 40 - z \\ 3(40 - z) + 4z = 135 \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} y = 40 - z \\ 120 - 3z + 4z = 135 \end{cases} \\ &\Rightarrow \begin{cases} x = 10 \text{ mL} \\ y = 25 \text{ mL} \\ z = 15 \text{ mL} \end{cases} \end{aligned}$$

1.1.3★ Una miscela costituita da volumi uguali di idrogeno e metano viene bruciata all'aria². Che volume di aria è necessario per la combustione completa di 1 L della miscela?

Svolgimento

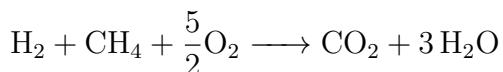
La reazione che avviene è



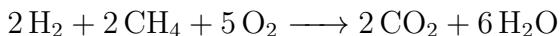
Abbiamo un atomo di carbonio sia a destra che a sinistra, quindi passiamo direttamente a bilanciare gli idrogeni: ne abbiamo 2 dalla molecola di idrogeno e 4 dal metano, per un totale di 6; siccome a destra la specie è H_2O moltiplichiamo per 3:



Bilanciamo gli ossigeni: a destra ne abbiamo 2 dall'anidride carbonica e 3 dall'acqua, per un totale di 5. Siccome la specie è O_2 ma il numero per cui dobbiamo moltiplicare è dispari, moltiplichiamo per $\frac{5}{2}$:



oppure, in alternativa, moltiplichiamo tutte le specie per 2, in modo da avere solo coefficienti interi



Avere un litro di miscela significa avere mezzo litro di ossigeno e mezzo litro di metano: $V_{\text{CH}_4} = V_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ L}$. Dobbiamo calcolare il volume di ossigeno, ricordandoci che solo il 20% circa dell'aria è composto da ossigeno mentre l'80% è azoto, per cui poi dovremo prendere un volume 5 volte superiore.

Avendo 0.5 L di reagente e avendo un rapporto stechiometrico di 2:5, sarà

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{H}_2} \cdot \frac{5}{2} = 1.25 \text{ L}$$

Il volume di aria necessario sarà

²Significa bruciare in presenza di ossigeno.

$$V = 1.25 \cdot 5 = 6.25 \text{ L}$$

1.1.4 Calcolare il volume di anidride carbonica, misurato a 750°C ed 1.5 atm di pressione, liberata dalla combustione di 7.1234 grammi di C₇H₁₆ in aria.

Svolgimento

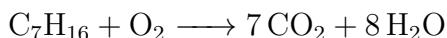
La reazione che avviene è



Bilanciamo gli atomi di carbonio. Ne abbiamo 7 nei reagenti, per cui moltiplichiamo per 7 la CO₂



Bilanciamo gli atomi di idrogeno. Tra i reagenti ne abbiamo 16 atomi, essendo la specie H₂O moltiplichiamo per 8



Infine bilanciamo gli ossigeni. A destraabbiamo $7 \times 2 + 8 = 22$ atomi di ossigeni, essendo la specie O₂ moltiplichiamo per 11:



A questo punto notiamo che il rapporto stechiometrico tra C₇H₁₆ e CO₂ è 1:7, per cui ad una mole di C₇H₁₆ corrisponderanno 7 moli di CO₂. Calcoliamo le moli con la definizione:

$$n_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = \frac{gr}{MM_{\text{C}_7\text{H}_{16}}} = \frac{7.1234}{100.201} = 7.1091 \cdot 10^{-2}$$

$$\implies n_{\text{CO}_2} = 7 \cdot 7.1091 \cdot 10^{-2} = 0.4976 \text{ mol}$$

Il volume di CO₂ sarà ottenuto tramite l'equazione di stato dei gas:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{P} = \frac{0.4976 \cdot 0.082 \cdot 1023.15}{1.5} = 27.8340 \text{ L}$$

1.1.5 Quanti grammi di anidride carbonica si sviluppano per combustione in eccesso di ossigeno di 3 litri di pentano, prelevati a T = 25 °C e 740 Torr?

Svolgimento

La reazione che avviene è



A sinistraabbiamo 5 atomi di carbonio, quindi moltiplichiamo la CO₂ per 5:



Abbiamo poi 12 atomi di idrogeno tra i reagenti. Siccome la specie è H₂O, moltiplichiamo solo per 6:



Infine abbiamo 10 ossigeni proveniente dalla CO₂ e 6 proveniente dall' H₂O, per un totale di 16. Siccome la specie è O₂, moltiplichiamo per 8:



Nota: quando il testo dice che abbiamo eccesso di ossigeno significa che non abbiamo problemi di quantità.

Il rapporto stechiometrico tra pentano e anidride carbonica è 1:5, per cui 3 litri di C₅H₁₂ produrranno 15 litri di CO₂. Calcoliamo allora le moli di CO₂ attraverso l'equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT}$$

$$\implies n_{\text{CO}_2} = \frac{740 \cdot 15}{760 \cdot 0.082 \cdot 298.15} = 0.5974 \text{ mol}$$

i grammi di CO₂ saranno dati da

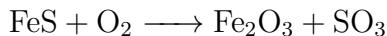
$$n = \frac{g}{MM} \implies g = n \cdot MM$$

$$\implies g_{\text{CO}_2} = 0.5974 \cdot 44.01 = 26.2916$$

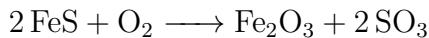
1.1.6 La combustione in eccesso di ossigeno di 12.5 g di un minerale che contiene il 70% di FeS produce anidride solforica la quale viene fatta gorgogliare in acqua. La soluzione risultante avrà un volume totale di 855 mL. Calcolare la molarità della soluzione di acido solforico ottenuta.

Svolgimento

Nelle combustioni ciò che fa l'ossigeno è ossidare il composto con cui reagisce. Sappiamo che la reazione produce anidride solforica SO₃, il che significa che lo zolfo, ossidandosi, passa da n.o. -2 a n.o. +6; per quanto riguarda il ferro invece, esso può avere n.o. +2 (che ha nel sulfato) oppure ossidandosi n.o. +3. Ne segue che il ferro si lega all'ossigeno per dare luogo all'ossido ferrico Fe₂O₃. La reazione che avviene allora sarà



Per bilanciare, notiamo innanzitutto che a destra abbiamo due atomi di ferro, per cui dobbiamo moltiplicare FeS per 2. In questa maniera otterremo anche due atomi di zolfo, quindi moltiplichiamo la specie SO₃ per 2:



Rimangono da bilanciare gli atomi di ossigeno. Contiamo allora quanti ne abbiamo tra i prodotti: tre provengono dal sulfato ferrico, 6 dall'anidride solforica, per un totale di 9; siccome la specie a sinistra è O₂, moltiplichiamo per $\frac{9}{2}$



Oppure, per non lavorare con coefficienti frazionari, moltiplichiamo tutti i coefficienti per 2, ottenendo



Il rapporto stechiometrico tra solfuro ferroso e anidride solforica è 4:4, cioè 1:1. Calcoliamo allora le moli, facendo attenzione al fatto che solo il 70% della massa totale è costituito da FeS:

$$g_{\text{FeS}} = \frac{70 \cdot 12.5}{100} = 8.75 \text{ grammi}$$

$$\implies n_{\text{FeS}} = \frac{8.75}{87.91} = 9.9534 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Esse saranno anche il numero di moli di SO₃. Quest'ultima, immersa in acqua, dà luogo ad acido solforico:



la molarità di tale acido sarà data dalla proporzione

$$9.9534 \cdot 10^{-2} : 855 = M : 1000 \implies M = \frac{9.9534 \cdot 1000}{855} = 1.1641 \text{ mol/L}$$

A.1.2 Reazioni varie

Svolgimento

1.2.1★ La soda caustica (idrossido di sodio NaOH) viene commercialmente preparata dalla reazione fra carbonato di sodio (Na₂CO₃) e calce spenta (idrossido di calcio Ca(OH)₂):



Carbonato di sodio + Idrossido di calcio \longrightarrow Idrossido di sodio + Carbonato di calcio
Bilanciata, la reazione sarà



Si ha un chilo di carbonato di sodio e lo si fa reagire con tutta la quantità necessaria di idrossido di calcio. Quanto idrossido di sodio si ottiene?

Svolgimento

Questa reazione ci dice che 1 mole di carbonato di sodio ci darà 2 moli di idrossido di sodio, quindi l'unica cosa da fare è calcolare le moli di carbonato di sodio, moltiplicarle per 2 in modo da ottenere le moli di idrossido di sodio e quindi moltiplicare quest'ultime per il peso molecolare dell'idrossido di sodio in modo da ottenere i grammi.

Le moli del carbonato di sodio si ottengono dividendone la massa per il peso molecolare che assumiamo essere pari a 106, quindi

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1000}{106} = 9.434 \text{ mol}$$

$$\implies n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot 9.434 = 18.868 \approx 18.87 \text{ mol}$$

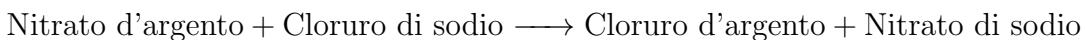
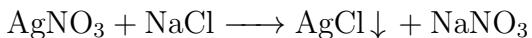
I grammi di NaOH saranno dati dal prodotto del numero di moli per il peso molecolare dell'NaOH che è circa 40:

$$g_{\text{NaOH}} = 18.87 \cdot 40 \approx 755 \text{ g}$$

1.2.2★ Quanto cloruro di argento precipita³ quando si mescola una soluzione contenente 5.76 grammi di nitrato di argento (AgNO_3) con un'altra contenente 1.76 grammi di cloruro di sodio?

Svolgimento

La reazione che avviene è



La freccia rivolta verso il basso accanto al cloruro d'argento indica che tale composto è precipitato.

L' AgCl quindi si separa dalla soluzione e diventa una gelatina bianca che va al fondo. Inoltre nitrato d'argento, cloruro di sodio e nitrato di sodio sono dissociati in acqua, per cui accanto dovremmo scrivere (aq). L'unico che precipita è il cloruro di argento. La reazione ci dà un'informazione: la sua stechiometria è 1:1:1:1, cioè una mole di nitrato d'argento reagirà con una mole di cloruro di sodio per produrre una mole di cloruro d'argento ed una mole di nitrato di sodio. Ma abbiamo le stesse moli per i due reagenti?

I grammi cambiano perché il peso molecolare è diverso, ma dobbiamo calcolarlo.

La prima cosa che facciamo quindi è calcolare le moli di nitrato d'argento:

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{5.76}{169} = 3.41 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Adesso calcoliamo le moli di cloruro di sodio:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{1.76}{58.5} = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le moli sono diverse: non sono in rapporto 1:1, pertanto il cloruro di sodio sarà in difetto e verrà consumato totalmente; al contrario, il nitrato d'argento è in eccesso e pertanto parte di questo non reagirà in quanto non avrà cloruro di sodio a sufficienza. Possiamo quindi dire che il cloruro di sodio in difetto viene consumato tutto, producendo lo stesso numero di moli (per via della stechiometria) di cloruro di argento. Ne segue che avremo

³Significa che avevamo delle soluzioni limpide e otteniamo una polvere che va subito a fondo del becker.

$3 \cdot 10^{-2}$ moli di cloruro d'argento prodotte. Per il nitrato d'argento abbiamo un eccesso di $4.1 \cdot 10^{-3}$ moli.

Nota: in alcuni testi il reagente in difetto viene chiamato agente limitante, perché non fa reagire parte del nitrato d'argento, cioè ne limita la reazione completa.

Dobbiamo calcolare i grammi di cloruro di argento: essi valgono

$$g_{\text{AgCl}} = 3.0 \cdot 10^{-2} \cdot 142 = 4.26$$

1.2.3★ Alla pressione di 742 Torr ed alla temperatura di $27^\circ C$, del biossido di carbonio secco (cioè non contiene acqua) CO_2 viene fatto assorbire su potassa KOH



Viene osservato un aumento in peso della soluzione di 2.3 g. Calcolare il volume della CO_2 assorbita in tali condizioni.

Svolgimento

Ciò che succede è che abbiamo una soluzione di KOH in cui facciamo gorgogliare dentro della CO_2 . Ci rendiamo conto che si ha un aumento di peso, ovvero sono stati assorbiti 2.3 grammi di CO_2 .

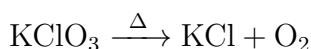
Dall'equazione di stato si ha

$$\begin{aligned} PV &= nRT \implies V = \frac{nRT}{P} = \frac{2.3 \cdot 0.082 \cdot 300.15 \cdot 760}{44 \cdot 742} \\ &\implies V = 1.3178 \text{ L} \end{aligned}$$

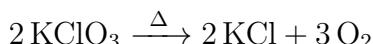
1.2.4★ Che volume di ossigeno, misurato a condizioni normali, si può ottenere dal riscaldamento di 10 grammi di clorato di potassio KClO_3 al 90%?

Svolgimento

Se riscaldiamo il KClO_3 si produce cloruro di potassio e ossigeno:



La reazione bilanciata è



Calcoliamo le moli di KClO_3 :

$$n_{\text{KClO}_3} = \frac{10}{122.5495} \text{ mol}$$

Le moli di ossigeno saranno pari al numero di moli di KClO_3 moltiplicato per $\frac{3}{2}$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{10}{122.5495} \text{ mol}$$

Se vogliamo misurare il volume dell'ossigeno a condizioni normali ($0^\circ C$ e 1 atm), dobbiamo ricordarci che in tali condizioni una mole occupa 22.414 L, per cui avremo

$$V_{\text{O}_2} = 22.414 \cdot n_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow V_{\text{O}_2} = \frac{3 \cdot 10 \cdot 22.414}{2 \cdot 122.5495}$$

Questi sarebbero i litri di O₂ se il composto fosse puro, cosa che è solo per il 90%. Bisogna allora moltiplicare per 0.9:

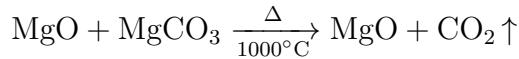
$$\Rightarrow V_{\text{O}_2(\text{reale})} = \frac{3 \cdot 10 \cdot 22.414}{2 \cdot 122.5495} \cdot 0.9 = 2.469 \text{ L}$$

1.2.5 Una miscela di ossido di magnesio (MgO) e carbonato di magnesio (MgCO₃) riscaldato a 1000° C ha una perdita in peso del 32%. Calcolarne la composizione.

Svolgimento

Quello che succede a 1000° C è che il carbonato di magnesio si decomporrà in ossido, che si aggiungerà a quello che c'era già nella miscela, e in anidride carbonica che invece è un gas e quindi andrà via.

Quando si parla di calore in genere si mette il Δ sopra la freccia, per cui la reazione che avviene è



Il testo non ci dice quanta sostanza abbiamo all'inizio, ma solo la parte che ne abbiamo perso. Se ad esempio ne avessimo 100 grammi, significherebbe perdere 32 grammi e restare con 68 grammi di miscela. Siccome l'unico composto che si può perdere è la CO₂, significa che la miscela conteneva 32 grammi di CO₂ per ogni 100 grammi di miscela iniziale. La CO₂ proviene solo dal carbonato, per cui vogliamo calcolare le moli di CO₂ perse portando a 1000°C 100 grammi di questa miscela:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{32}{44} = n_{\text{MgCO}_3}$$

Per la stechiometria, il numero di moli di CO₂ sarà uguale al numero di moli di carbonato di magnesio, per cui se abbiamo le moli possiamo scrivere

$$g_{\text{MgCO}_3} = \frac{32}{44} \cdot MM_{\text{MgCO}_3} = \frac{32}{44} \cdot 84.32 = 61.3$$

Questo significa che la miscela, di cui abbiamo immaginato averne 100 grammi, sarà composta da 61.3 grammi di carbonato di magnesio e da 38.7 grammi di ossido di magnesio.

1.2.6 Data la reazione



Calcolare i grammi dei prodotti ottenuti, partendo da 0.7521 grammi di idrossido di sodio e 0.4613 grammi di acido solforico.

Svolgimento

Bilanciamo innanzitutto la reazione:



La reazione ci dice che due moli di idrossido di sodio reagiranno con una di acido solforico, per cui per avere una reazione completa dovremmo avere un numero di moli di NaOH pari esattamente al doppio di quelle di H₂SO₄. Nei fatti però non è detto che sia così, bisogna andare a vedere le moli corrispondenti alle masse di partenza dei composti.

Calcoliamo le moli di NaOH e quelle di H₂SO₄

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{g}{MM_{\text{NaOH}}} = \frac{0.7521}{40} = 1.8803 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (= 18.803 \cdot 10^{-3})$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{g}{MM_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0.4613}{98.078} = 4.7034 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il doppio delle moli di H₂SO₄ è 9.4072 · 10⁻³ mol, mentre di NaOH ne abbiamo 18.803 · 10⁻³, che sono addirittura circa 4 volte le moli di acido. Allora l'H₂SO₄ sarà il reagente limitante in quanto in difetto, dunque le moli di idrossido di sodio che reagiranno saranno tante quante il doppio delle moli di acido solforico:

$$n_{\text{NaOH}(\text{consumate})} = 2 \cdot 4.7034 \cdot 10^{-3} = 9.4072 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Quello che abbiamo visto facendo i conti è che l'acido solforico è in difetto, per cui verrà consumato totalmente e produrrà un ugual numero di moli (perché il rapporto tra i coefficienti stechiometrici è 1:1) di solfato di sodio Na₂SO₄, cioè avremo

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 4.7034 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'idrossido di sodio invece sarà in eccesso: ne consumiamo 9.4072 · 10⁻³ moli e ne restano 1.8803 · 10⁻² − 9.4072 · 10⁻³ = 9.3958 · 10⁻³ moli.

La massa in eccesso di NaOH sarà

$$g_{\text{NaOH}(\text{eccesso})} = 9.3958 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 0.3758$$

Questa è la massa che NON reagirà.

A questo punto vediamo quanti grammi di Na₂SO₄ abbiamo. Le moli le conosciamo, sono tante quante quelle dell'H₂SO₄, il peso molecolare è

$$MM_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 22.98977 + 1 \cdot 32.06 + 4 \cdot 15.9994 = 142.03714$$

pertanto

$$g_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 4.7034 \cdot 10^{-3} \cdot 142.03714 = 0.6681$$

Infine vediamo i grammi di acqua che si producono (il testo chiede i grammi dei prodotti ottenuti, e ciò include anche l'acqua.). Il rapporto stechiometrico tra H₂SO₄ e H₂O è di 1:2, per cui verranno prodotte un numero di moli di acqua pari al doppio delle moli di acido solforico:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 4.7034 \cdot 10^{-3} = 9.4072 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

e i grammi di acqua saranno

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = 9.4072 \cdot 10^{-3} \cdot 18 = 0.1693 \text{ grammi}$$

1.2.7 15 grammi di alluminio reagiscono con acido cloridrico, rilasciando idrogeno. Calcolare il volume di idrogeno misurato a 20°C e 780 torr.

Svolgimento

La reazione che avviene è



Bilanciata, la reazione è



Calcoliamo le moli di alluminio ($MM = 26.98$)

$$n_{\text{Al}} = \frac{15}{26.98}$$

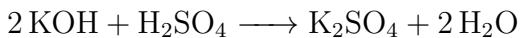
Le moli di idrogeno saranno uguali alle moli di alluminio moltiplicate per $\frac{3}{2}$. Dall'equazione di stato ne ricaviamo allora il volume:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \implies V = \frac{nRT}{P} \\ \implies V &= \frac{3 \cdot 15 \cdot 0.0821 \cdot 293.15 \cdot 760}{2 \cdot 26.98 \cdot 780} = 19.53 \text{ L} \end{aligned}$$

1.2.8 Quanti grammi di idrossido di potassio sono necessari per neutralizzare totalmente 870 ml di una soluzione 0.015 M di acido solforico? Quali sono i prodotti di reazione?

Svolgimento

La reazione che avviene è



Il rapporto stechiometrico tra KOH e H_2SO_4 è 2:1, per cui per neutralizzare le moli di acido ci serve un numero di moli di base pari al doppio.

Calcoliamo le moli di acido. Per fare ciò facciamo la proporzione

$$\begin{aligned} 0.015 : 1000 &= n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : 870 \implies n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{870 \cdot 0.015}{1000} = 1.305 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ \implies n_{\text{KOH}} &= 2 \cdot 1.305 \cdot 10^{-2} = 2.610 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

da cui

$$g = n_{\text{KOH}} \cdot MM_{\text{KOH}} = 2.610 \cdot 10^{-2} \cdot 56.1056 = 1.4643 \text{ grammi}$$

1.2.9 Ad un campione di 0.744 grammi di solfato di magnesio idrato, disciolto in acqua, fu aggiunto cloruro di bario in eccesso ottenendo un precipitato di solfato di bario che,

dopo filtrazione ed essiccazione, pesava 0.70 grammi. Determinare il numero di molecole di acqua contenute nella formula del solfato di magnesio idrato.

Svolgimento

I sali idrati si formano quando un sale ingloba molecole d'acqua nella sua struttura, le quali si dispongono intorno ad esso formando un intorno di coordinazione. Essi si indicano con $X \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dove X è il generico sale ed n il numero di molecole d'acqua che si dispongono intorno. Pertanto nel nostro caso scriveremo $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Il testo ci dice che facciamo reagire il campione con cloruro di bario, ottenendo un precipitato che viene fatto poi essiccare. Ciò significa che nella reazione le molecole d'acqua si separano dal sale e restano come prodotti singoli. Pertanto la reazione che avviene è



Il testo ci dice che il cloruro di bario era in eccesso, per cui il solfato idrato ha reagito del tutto e dobbiamo guardare i rapporti stechiometrici tra questo reagente e i prodotti. In particolare il rapporto stechiometrico tra l' $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e il BaSO_4 è di 1:1, per cui vengono prodotte tante moli di solfato di bario quante erano le moli del solfato idrato. Calcoliamole:

$$n_{\text{BaSO}_4} = \frac{0.70}{233.38} = 2.9994 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A questo punto ricaviamo, conoscendo sia i grammi che le moli, il peso molecolare del sale idrato:

$$MM_{\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = \frac{g}{n} = \frac{0.744}{2.9994 \cdot 10^{-3}} = 248.0496$$

A questa massa molecolare sottraiamo quella del solfato di magnesio, ottenendo così quella delle n molecole d'acqua:

$$MM_{n\text{H}_2\text{O}} = 248.0496 - MM_{\text{MgSO}_4} = 248.0496 - 120.366 = 127.6836$$

Per trovare il numero di molecole d'acqua basterà dividere per il peso molecolare di una singola molecola d'acqua:

$$n = \frac{127.6836}{18} \approx 7$$

Ed infatti la specie idrata dell' MgSO_4 è il solfato eptaidrato di magnesio: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1.2.10 Quanti grammi di ossigeno sono necessari per trasformare 1.2461 g di potassio in ossido?

Svolgimento

La reazione che avviene, già bilanciata è



Il rapporto stechiometrico tra potassio e ossigeno è 4:1, quindi servono una quantità di moli di ossigeno pari ad un quarto di quelle di potassio. Avremo che

$$n_K = \frac{1.2461}{39.0983} = 3.1871 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{3.1871 \cdot 10^{-2}}{4} \approx 7.9678 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

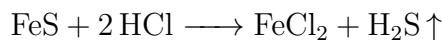
da cui

$$g = n_{O_2} \cdot MM_{O_2} = 7.9678 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0.25 \text{ grammi}$$

1.2.11 Il solfuro ferroso reagisce con l'acido cloridrico liberando solfuro di idrogeno allo stato gassoso. Quale volume di una soluzione di HCl 0.1 N è necessario per la reazione completa con 5.4637 gr di solfuro ferroso?

Svolgimento

La reazione che avviene è



Il rapporto stechiometrico tra solfuro ferroso e acido cloridrico è 1:2, per cui il numero di moli di HCl sarà pari al doppio di quelle di FeS:

$$n_{\text{HCl}} = 2 \cdot n_{\text{FeS}} = 2 \cdot \frac{5.4637}{87.91} = 1.2430 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

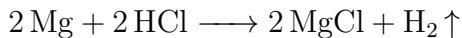
I litri di HCl si calcoleranno attraverso la proporzione

$$0.1 : 1 = 1.2430 \cdot 10^{-1} : V \Rightarrow V = \frac{1.2430 \cdot 10^{-1}}{0.1} = 1.2430 \text{ L}$$

1.2.12 Una lamina di magnesio di 2.1234 g si scioglie completamente in una soluzione di acido cloridrico. Quanti litri di idrogeno si sviluppano se misurati a 25°C e 1140 Torr di pressione?

Svolgimento

La reazione che avviene è



Il rapporto stechiometrico tra magnesio e idrogeno è 2:1, per cui il numero di moli di idrogeno sarà pari alla metà del numero di moli di magnesio:

$$n_{\text{Mg}} = \frac{g}{MM_{\text{Mg}}} = \frac{2.1234}{24,305} = 8.7365 \cdot 10^{-2} \Rightarrow n_{\text{H}_2} = \frac{8.7365 \cdot 10^{-2}}{2} \approx 4.3682 \cdot 10^{-2}$$

A questo punto per trovare i litri basterà applicare l'equazione di stato dei gas:

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

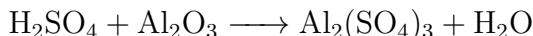
$$\Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{4.3682 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298.15 \cdot 760}{1140} = 0.7120 \text{ L}$$

1.2.13 3.5048 grammi di H_2SO_4 all'85% in massa vengono fatti reagire con 2.2375 grammi di ossido di alluminio Al_2O_3 . Determinare i grammi di tutti i composti a fine reazione.

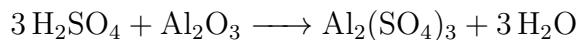
Svolgimento

Nota: quando viene detto che un composto si trova in una certa percentuale in massa significa che esso non è puro, ossia dei grammi dati solo una certa percentuale costituiscono i grammi reali del composto.

La reazione che avviene è



Bilanciamo. Avendo 3 ioni solfato a destra dovremo avere 3 molecole di acido solforico a sinistra, ma quindi dovremo avere 3 molecole d'acqua a destra. La reazione bilanciata, dunque, sarà:



A questo punto calcoliamo le moli di reagenti:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{g}{MM_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{85 \cdot 3.5048}{100 \cdot 98.079} = 3.0374 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{g}{MM_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2.2375}{101.96} = 2.1945 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra acido solforico e ossido di alluminio è 3:1, per cui i due composti reagirebbero totalmente soltanto se il numero di moli di acido fossero pari al triplo di quelle dell'ossido. Non essendo così, reagiranno tutte le moli di acido (e quindi a fine reazioni non avremo grammi di questo) ma le moli di ossido che reagiscono saranno pari a

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{reagenti}) = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{3} = \frac{3.0374 \cdot 10^{-2}}{3} = 1.0125 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

e quindi le moli restanti saranno date da

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{restanti}) = (2.1945 - 1.0125) \cdot 10^{-2} = 1.1820 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

a cui corrisponderanno un numero di grammi pari a

$$g_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot MM_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.1820 \cdot 10^{-2} \cdot 101.96 = 1.2052 \text{ grammi}$$

Per quanto riguarda i prodotti dobbiamo tenere come riferimento le moli di acido solforico.

Il rapporto stechiometrico tra acido e solfato di alluminio è 3:1, quindi avremo

$$n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_4}}{3} = \frac{3.0374 \cdot 10^{-2}}{3} = 1.0125 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

da cui

$$g_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot MM_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 1.0125 \cdot 10^{-2} \cdot 342.15 = 3.4643 \text{ grammi}$$

Il rapporto stechiometrico tra acido e acqua è 1:1, quindi avremo lo stesso numero di moli.

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}} = 3.0374 \cdot 10^{-2} \cdot 18 = 0.5467 \text{ grammi}$$

1.2.14 Un grammo (1.0000) di una miscela costituita da NaCl e KCl sciolti in acqua ha richiesto, per la completa precipitazione dei cloruri sotto forma di AgCl, 51.92 mL di nitrato d'argento 0.3 M. Determinare la composizione percentuale in massa della miscela.

Svolgimento

Bisogna impostare un sistema. La prima equazione riguarda i grammi dei composti, la seconda le moli:

$$\begin{cases} g_{\text{NaCl}} + g_{\text{KCl}} = 1.0000 \\ n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KCl}} = n_{\text{Ag}(\text{NO}_3)} \end{cases}$$

Tuttavia possiamo ridurre le incognite a due, in quanto grammi e moli sono legati tra loro tramite la relazione

$$n = \frac{g}{MM} \implies g = n \cdot MM$$

Calcoliamo le moli di Ag(NO₃):

$$n_{\text{Ag}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0.3 \cdot 51.92}{1000} = 1.5576 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Poniamo per semplicità $x = n_{\text{NaCl}}$ e $y = n_{\text{KCl}}$. Avremo

$$\begin{cases} 58.44x + 74.55y = 1 \\ x + y = 1.5576 \cdot 10^{-2} \end{cases}$$

dove i coefficienti della prima equazione sono rispettivamente i pesi molecolari dell'NaCl e del KCl.

$$\begin{aligned} &\implies \begin{cases} x + \frac{74.55}{58.44}y = \frac{1}{58.44} \\ x + y = 1.5576 \cdot 10^{-2} \end{cases} \implies \begin{cases} x + 1.2757y = 1.7111 \cdot 10^{-2} \\ x + y = 1.5576 \cdot 10^{-2} \end{cases} \\ &\implies \begin{cases} x = 9.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ y = 5.5676 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases} \end{aligned}$$

A questo punto per calcolare la composizione percentuale calcoliamo i grammi:

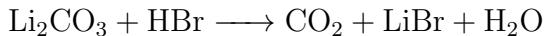
$$g_{\text{NaCl}} = 9.99 \cdot 10^{-3} \cdot 58.44 = 0.5838 \quad ; \quad g_{\text{KCl}} = 5.5676 \cdot 10^{-3} \cdot 74.55 = 0.4151$$

cioè la miscela è composta al 58% da NaCl e al 42% da KCl.

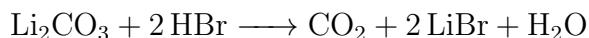
1.2.15 Calcolare i grammi di bromuro di litio che si ottengono da 4.5678 g di carbonato di litio fatti reagire con acido bromidrico. La reazione, da bilanciare, genera inoltre anidride carbonica ed acqua.

Svolgimento

La reazione che avviene è



Per bilanciarla notiamo che a sinistra abbiamo due atomi di litio mentre a destra uno solo, per cui moltiplichiamo LiBr per 2; di conseguenza avremo anche due atomi di bromo che dobbiamo avere pure a sinistra, quindi moltiplichiamo per 2 HBr e in questo modo bilanciamo anche gli idrogeni, dato che a destra ne abbiamo due nell'acqua:



A questo punto notiamo che il rapporto stechiometrico tra Li_2CO_3 e LiBr è di 1:2, quindi le moli di bromuro prodotte saranno pari al doppio delle moli di carbonato messe a reagire:

$$n_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{g_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{MM_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} = \frac{4.5678}{73.891} = 6.1818 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{LiBr}} = 2 \cdot n_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 12.3636 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

I grammi di LiBr saranno

$$g_{\text{LiBr}} = n \cdot MM = 12.3636 \cdot 10^{-2} \cdot 86.845 = 10.7372 \text{ grammi}$$

A.2 Ossidoriduzioni

2.1 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi di iodio che si ottengono facendo reagire 21.5 g di KIO_3 ($MM = 214.0$) con 57.0 g di KI ($MM = 166.0$).



Svolgimento

La reazione che avviene è

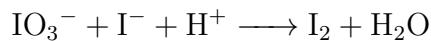


Le dissociazioni delle varie specie sono

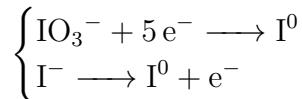


Lo iodio passa da n.o. +5 nello ione iodato e da n.o. -1 nello ioduro a n.o. 0 nella molecola I_2 , quindi in parte si riduce e in parte si ossida, cioè siamo davanti ad una reazione di disproporziona.

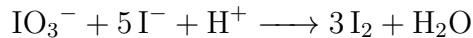
La reazione semplificata sarà



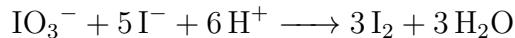
Le semireazioni redox che avvengono sono



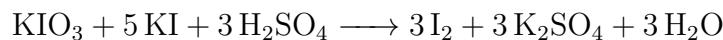
Moltiplichiamo per 5 la specie dello ioduro e per 1 quella dello iodato. Lo iodio verrà moltiplicato per la somma, ma siccome la specie è I_2 moltiplichiamo per 3:



Bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo una carica negativa dallo iodato e 5 cariche negative dallo ioduro, per un totale di 6 cariche negative; a destra non abbiamo cariche, per cui per bilanciare abbiamo bisogno di 6 ioni H^+ e quindi di 3 molecole d'acqua:



La reazione completa allora sarà



dove abbiamo successivamente bilanciato gli atomi di potassio.

Dopo aver bilanciato la reazione, notiamo che il rapporto stechiometrico tra iodato di potassio è ioduro di potassio è di 1:5, quindi una mole del primo reagirà con 5 moli del secondo. Calcoliamo le moli:

$$n_{\text{KIO}_3} = \frac{21.5}{214} = 1.0047 \cdot 10^{-1} \text{ mol} ; \quad n_{\text{KI}} = \frac{57}{166} = 3.4337 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Le moli del KI non sono pari a 5 volte il numero di moli del KIO_3 , per cui lo ioduro sarà il reagente limitante.

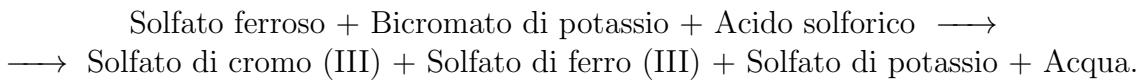
A questo punto guardiamo il rapporto stechiometrico tra il reagente limitante e lo iodio: esso è 5:3, per cui le moli di iodio saranno date dalla proporzione

$$5 : 3 = n_{\text{KI}} : n_{\text{I}_2} \implies n_{\text{I}_2} = \frac{3 \cdot 3.4337 \cdot 10^{-1}}{5} = 2.0602 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

I grammi di I_2 saranno dati da

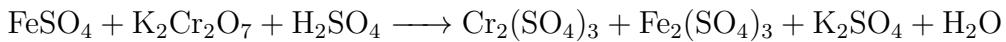
$$g_{\text{I}_2} = n \cdot MM = 2.0602 \cdot 10^{-1} \cdot 253.8 = 52.2883 \text{ grammi}$$

2.2 Stabilire quanti grammi di bicromato di potassio sono necessari per l'ossidazione di 1.2345 grammi di solfato ferroso nella seguente reazione:

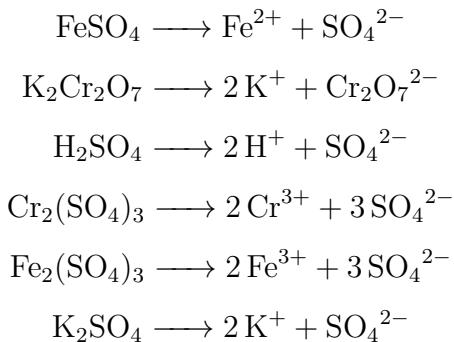


Svolgimento

La reazione che avviene è



Le molecole dissociate sono

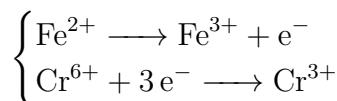


Il ferro passa da n.o. +2 a n.o. +3, quindi si è ossidato; il cromo passa da n.o. +6 nel bicromato a n.o. +3 nel solfato di cromo, quindi si è ridotto.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni redox che avvengono sono



Visto che abbiamo due atomi di ferro e due di cromo, moltiplicheremo per due le specie chimiche contenenti il cromo e per 6 quelle contenenti il ferro:



A questo punto bilanciamo le cariche. A destra abbiamo 24 cariche positive dal ferro e 4 cariche negative dallo ione bicromato, per un totale di 20 cariche positive; a destra abbiamo 12 cariche positive dal cromo e 36 dal ferro, per un totale di 48 cariche positive. La differenza è di 28, quindi avremo bisogno di 28 ioni H^+ , e quindi 14 molecole d'acqua



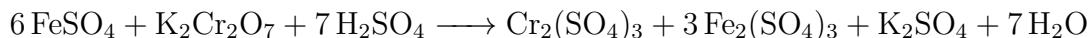
Torniamo alla reazione completa



Il solfato di potassio non ha partecipato alla reazione, quindi deve essere bilanciato. Abbiamo 4 atomi di potassio a sinistra, 2 a destra, quindi basterà moltiplicare per 2:



Notiamo, inoltre, che possiamo semplificare tutti i coefficienti, per cui possiamo riscrivere la reazione come



A questo punto notiamo che il rapporto stechiometrico tra solfato ferroso e bicromato di potassio è di 6:1, per cui per la totale ossidazione del solfato saranno necessarie un numero di moli del bicromato pari ad un sesto delle moli del primo. Calcoliamo le moli di FeSO_4 :

$$n_{\text{FeSO}_4} = \frac{1.2345}{151.908} = 8.1266 \cdot 10^{-3}$$

Le moli di bicromato necessarie saranno dato della proporzione

$$6 : 1 = n_{\text{FeSO}_4} : n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \implies n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{8.1266 \cdot 10^{-3}}{6} = 1.3544 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

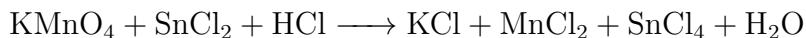
a cui corrispondono un numero di grammi pari a

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1.3544 \cdot 10^{-3} \cdot 294.185 = 0.3984 \text{ grammi}$$

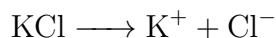
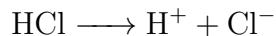
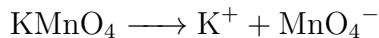
2.3 Completare e bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi del sale di stagno che si formano a partire da 1.000 gr di permanganato di potassio: permanganato di potassio + cloruro stannoso + acido cloridrico =

Svolgimento

In questo caso non abbiamo trovato una risposta plausibile. Cercando tra i testi, abbiamo trovato che la reazione che avviene è



Scriviamo la dissociazione delle varie specie:

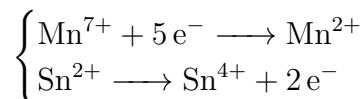


Il manganese passa da n.o. +7 nello ione permanganato a n.o. +2 nel cloruro di manganese, quindi si riduce; lo stagno passa da n.o. +2 nel cloruro stannoso a n.o. +4 nel cloruro stannico, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni che avvengono sono



Moltiplichiamo quindi per 2 le specie del manganese e per 5 quello dello stagno:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo due cariche negative dal permanganato e 10 cariche positive dallo stagno, per un totale di 8 cariche positive; a destra abbiamo 4 cariche positive dal manganese e 20 dallo stagno, per un totale di 24 cariche positive. La differenza è di 16 cariche, per cui ci serviranno 16 ioni H^+ e quindi 8 molecole d'acqua:



Tornando alla reazione completa avremo



dove abbiamo bilanciato in un secondo momento gli atomi di potassio.

A questo punto calcoliamo i grammi del cloruro stannico a partire dal permanganato di potassio. Calcoliamo innanzitutto le moli di quest'ultimo:

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1.0000}{158.034} \approx 6.3277 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra KMnO_4 e SnCl_4 è 2:5, per cui

$$2 : 5 = n_{\text{KMnO}_4} : n_{\text{SnCl}_4} \implies n_{\text{SnCl}_4} = \frac{5 \cdot 6.3277 \cdot 10^{-3}}{2} = 15.8192 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

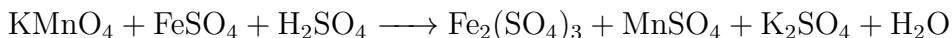
da cui

$$g_{\text{SnCl}_4} = n \cdot MM = 15.8192 \cdot 10^{-3} \cdot 260.5 = 4.1209 \text{ grammi}$$

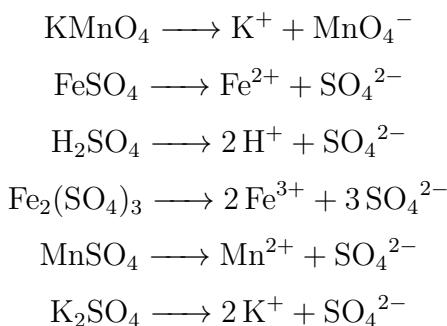
2.4 Calcolare i grammi di solfato ferrico che si ottengono mescolando in acqua 2.3456 grammi di permanganato di potassio ed 12.3456 grammi di solfato ferroso, in eccesso di acido solforico.

Svolgimento

Il testo non ci dice tutti i prodotti, però possiamo ottenerli: notiamo infatti che sia tra reagenti che tra i prodotti abbiamo un composto contenente ferro, mentre abbiamo composti contenenti il manganese solo tra i reagenti. Notiamo inoltre che il ferro in questa reazione si ossida, per cui il manganese si deve ridurre. Siccome siamo in presenza di acido solforico, il quale è un forte ossidante, intuiamo che il manganese passerà al n.o. di ossidazione più basso, per cui la reazione che avviene è

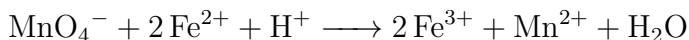


Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:

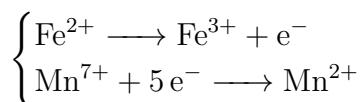


Il manganese passa da n.o. +7 nello ione permanganato a n.o. +2 nel solfato di manganese, quindi si riduce; il ferro passa da n.o. +2 nel solfato ferroso a n.o. +3 nel solfato ferrico, quindi si riduce.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni redox che avvengono sono



Visto che abbiamo due atomi di ferro moltiplicheremo per due le specie del manganese e per 5 quelle del ferro:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo 2 cariche negative dal permanganato e 20 cariche positive dal ferro, per un totale di 18 cariche positive; a destra abbiamo 30 cariche positive dal ferro e 4 dal manganese, per un totale di 34 cariche positive. La differenza è di 16 cariche, per cui ci serviranno 16 ioni H^+ e quindi 8 molecole di acqua:



Tornando alla reazione completa avremo



A questo punto calcoliamo le moli di reagenti:

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2.3456}{158.034} = 1.4842 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{FeSO}_4} = \frac{12.3456}{151.908} = 8.1270 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra KMnO_4 e FeSO_4 è 2:10, cioè 1:5, per cui affinché avvenga i reagenti reagiscano totalmente le moli di solfato devo essere pari a 5 volte quelle del permanganato, cioè dovrebbero essere $1.4842 \cdot 10^{-2} \cdot 5 = 7.421 \cdot 10^{-2}$ moli. Ne abbiamo addirittura di più, per cui il permanganato reagisce totalmente e resterà una parte di solfato indissociata.

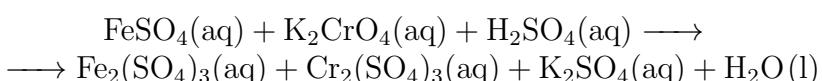
A questo punto guardiamo il rapporto stechiometrico tra il solfato ferroso e il solfato ferrico: esso è 10:5, cioè 2:1, per cui verranno prodotte un numero di moli pari alla metà:

$$n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{7.421 \cdot 10^{-2}}{2} = 3.7105 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

e i grammi saranno pari a

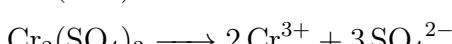
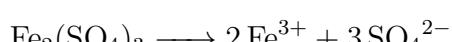
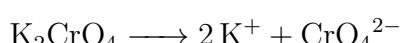
$$g = n \cdot MM = 3.7105 \cdot 10^{-2} \cdot 399.88 = 14.8375 \text{ grammi}$$

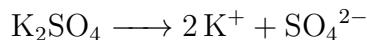
2.5 Calcolare quanti litri di cromato di potassio 0.14 M sono necessari per ossidare 20.000 g di solfato ferroso:



Svolgimento

Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:



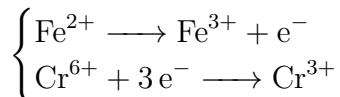


Il ferro passa da n.o. +2 nel solfato ferroso a n.o. +3 nel solfato ferrico, quindi si è ossidato; il cromo passa da n.o. +6 nel cromato di potassio a n.o. +3 nel solfato di cromo (III), quindi si è ridotto. La reazione semplificata sarà



dove abbiamo moltiplicato per 2 le specie a sinistra perché a destra le specie sono nella forma Fe_2 e Cr_2 .

Le semireazioni redox che avvengono sono



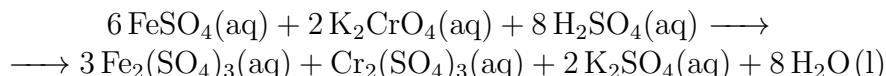
Visto che abbiamo due atomi di ferro e due di cromo dovremmo moltiplicare per due le specie del cromo e per 6 quelle del ferro, ma possiamo semplicemente moltiplicare per 1 le specie del cromo e per 3 quelle del ferro:



A questo punto bilanciamo le cariche: a sinistra abbiamo 12 cariche positive dal ferro e 4 cariche negative dal cromato, per cui in totale abbiamo 8 cariche positive; a destra abbiamo 18 cariche positive dal ferro e 6 cariche positive dal cromo, per un totale di 28 cariche positive. La differenza è di 16 cariche, per cui ci serviranno 16 ioni H^+ e quindi 8 molecole d'acqua



La reazione completa sarà



dove abbiamo bilanciato gli atomi di potassio in un secondo momento.

A questo punto calcoliamo i litri di cromato di potassio. Per prima cosa calcoliamo le moli di solfato ferroso:

$$n_{\text{FeSO}_4} = \frac{20}{151.908} = 1.3166 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra solfato ferroso FeSO_4 e cromato di potassio K_2CrO_4 è 6:2 cioè 3:1, per cui le moli di cromato di potassio necessarie saranno pari a un terzo di quelle del solfato ferroso:

$$3 : 1 = n_{\text{FeSO}_4} : n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} \implies n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \frac{n_{\text{FeSO}_4}}{3} = \frac{1.3166 \cdot 10^{-1}}{3} = 4.3887 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il volume sarà dato da

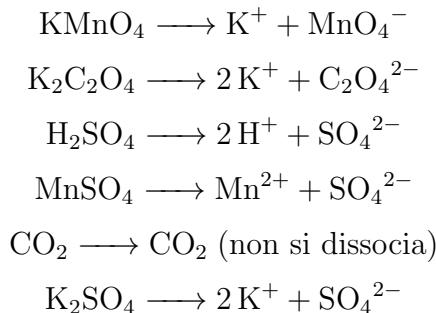
$$c = \frac{n}{V} \implies V = \frac{n}{c} = \frac{4.3887 \cdot 10^{-2}}{0.14} = 0.3135 \text{ L}$$

2.6 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi di CO₂ ($MM = 44.01$) liberati da 2.0000 grammi di KMnO₄ ($MM = 158.04$):



Svolgimento

Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:

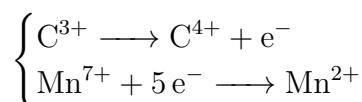


Il manganese passo da n.o. +7 nello ione permanganato a n.o. +2 nel solfato di manganese, quindi si è ridotto; il carbonio passa da n.o. +3 nello ione ossalato C₂O₄²⁻ a n.o. +4 nell'anidride carbonica, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



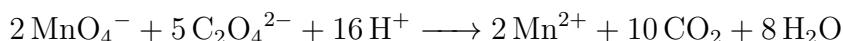
Le semireazioni redox che avvengono sono



Visto che abbiamo due atomi di carbonio moltiplicheremo per due le specie del manganese e per 5 quelle del carbonio. Inoltre poiché a sinistra la specie è C₂O₄ e a destra CO₂ moltiplicheremo quest'ultima per 10:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo 2 cariche negative dal permanganato più 10 cariche negative dall'ossalato, per un totale di 12 cariche negative; a destra abbiamo solo 4 cariche positive dal manganese, quindi per bilanciare abbiamo bisogno di 16 atomi di H⁺ e quindi 8 molecole d'acqua:



Tornando alla reazione completa avremo



dove il K₂SO₄ è stato bilanciato in un secondo momento.

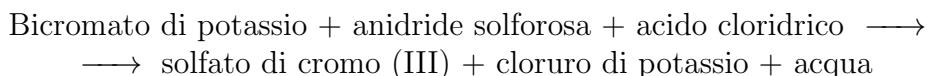
A questo punto calcoliamo i grammi di CO₂. Il rapporto stechiometrico tra questa specie il KMnO₄ è di 2:10 cioè 1:5, quindi verranno prodotte un numero di moli di anidride carbonica pari a 5 volte quelle di permanganato di potassio:

$$n_{\text{CO}_2} = 5 \cdot n_{\text{KMnO}_4} = 5 \cdot \frac{2.0000}{158.034} = 1.2655 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

e i grammi di CO_2 saranno dati da

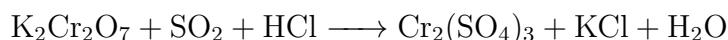
$$g = n \cdot MM = 1.2655 \cdot 10^{-2} \cdot 44.01 = 0.5570 \text{ grammi}$$

2.7 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i litri di SO_2 a c.n. necessari per la riduzione di 1.5 grammi di bicromato di potassio.

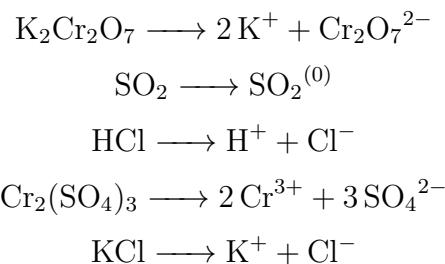


Svolgimento

La reazione che avviene, in formule, è



Scriviamo le dissociazioni delle molecole



Il cromo passa da n.o. +6 nel bicromato a n.o. +3 nel solfato di cromo, quindi si è ridotto; lo zolfo passa da n.o. +4 nell'anidride a n.o. +6 nel solfato, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni redox che avvengono sono



Visto che abbiamo due atomi di cromo e tre di zolfo, dovremmo moltiplicare per 6 le specie delle zolfo e del cromo. È chiaro che in questo caso non ha senso moltiplicare, quindi passiamo direttamente al bilancio delle cariche: a destra abbiamo solo 2 cariche negative dal bicromato; a destra abbiamo 6 cariche positive dal cromo e 6 cariche negative dal solfato, per un totale di 0 cariche. Per bilanciare abbiamo bisogno di 2 ioni H^+ e quindi di una molecola di H_2O :



La reazione completa sarà



dove il potassio è stato bilanciato a posteriori.

A questo punto calcoliamo i litri di SO₂ necessari per ridurre il bicromato di potassio. Calcoliamo le moli di quest'ultimo:

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1.5}{294.19} = 5.0987 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

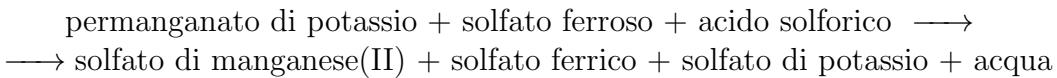
Il rapporto stechiometrico tra bicromato e anidride solforosa è 1:3, per cui le moli di SO₂ saranno date dalla proporzione

$$1 : 3 = n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} : n_{\text{SO}_2} \implies n_{\text{SO}_2} = \frac{3 \cdot 5.0987 \cdot 10^{-3}}{1} = 1.5296 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il volume sarà dato dall'equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P} = \frac{1.5296 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 273.15}{1} = 0.3426 \text{ L}$$

2.8 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi di permanganato necessari per ossidare una mole di solfato ferroso in eccesso di acido solforico:



Svolgimento

La reazione che avviene è



Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:



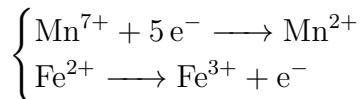
Il manganese passa da n.o. +7 nel permanganato a n.o. +2 nel solfato di manganese, quindi si è ridotto; il ferro passa da n.o. +2 nel solfato ferroso a n.o. +3 nel solfato ferrico, quindi si è ossidato.

La reazione semplificata sarà

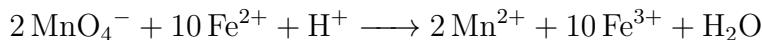


dove abbiamo moltiplicato per due le specie del ferro perché a destra la specie è del tipo Fe₂.

Le semireazioni che avvengono sono:



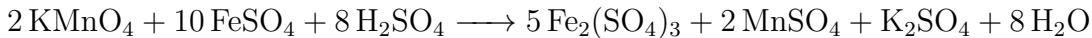
Siccome abbiamo due atomi di ferro, moltiplichiamo per 2 le specie del manganese e per 5 quelle del ferro:



Bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo 2 cariche negative dal permanganato e 20 cariche positive dal ferro, per un totale di 18 cariche positive; a destra abbiamo 4 cariche positive dal manganese e 30 cariche positive dal ferro, per un totale di 34 cariche positive. La differenza è di 16 cariche positive, per cui ci serviranno 16 atomi di idrogeno e quindi 8 molecole d'acqua:



La reazione completa sarà



dove abbiamo bilanciato in un secondo momento gli atomi di potassio.

A questo punto vediamo quante moli di permanganato di potassio servono per la completa ossidazione di una mole di solfato ferroso. Il rapporto stechiometrico tra questi è 2:10 cioè 1:5, per cui servirà 1/5 di mole di permanganato. I grammi corrispondenti sono pari a

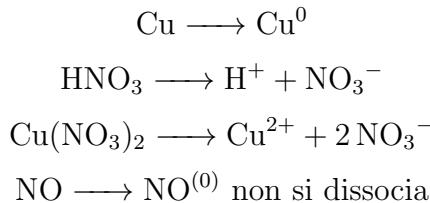
$$g_{\text{KMnO}_4} = n \cdot MM = \frac{1}{5} \cdot 158.034 = 31.6068 \text{ grammi}$$

2.9 Bilanciare la seguente reazione e calcolare il volume di NO misurato a c.n. che si sviluppa a partire da 1.3540 g di rame:



Svolgimento

Scriviamo la dissociazione delle varie specie chimiche:

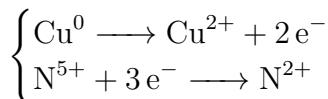


Il rame passa da n.o. 0 nella forma atomica a n.o. +2 nel nitrato di rame, quindi si è ossidato; l'azoto passa da n.o. +5 nello ione nitrato a n.o. +2 nel monossido di azoto, quindi si è ridotto.

L'equazione semplificata sarà



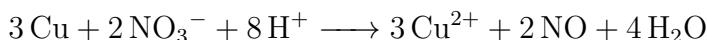
Le semireazioni che avvengono sono



Moltiplichiamo quindi per 3 le specie del rame e per 2 quelle dell'azoto:



Bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo due cariche negative dallo ione nitrato, mentre a destra abbiamo sei cariche positive dallo ione rameoso. Per bilanciare ci servono 8 ioni H^+ e quindi quattro molecole d'acqua:



La reazione completa sarà quindi



Chiarimento tratto dal Giomini

È bene notare la discrepanza tra i valori dei coefficienti di H^+ (8) e NO_3^- (2) che si traduce nel coefficiente 8 per HNO_3 . Il motivo è che nello schema di reazione si tiene conto solo degli elementi che variano il loro n.o.: 2 ioni NO_3^- diventano due molecole di NO; non si può tenere conto degli ioni NO_3^- che rimangono tali perché devono formare il sale $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (3 molecole quindi 6 ioni). Siccome HNO_3 fornisce sia i 2 ioni che si trasformano in NO che i 6 ioni che vanno a formare il sale, il bilanciamento assume l'aspetto sopra scritto.

(Definizione pratica: quando lo ione H^+ proviene da una molecola in cui una specie si sta ossidando/riducendo, quando torniamo alla reazione completa la specie chimica prenderà il coefficiente dell' H^+ . In particolare il professore ha detto che in generale si considera il coefficiente più grande tra i due, che di solito è proprio quello dell'idrogeno).

A questo punto calcoliamo il volume di NO che si sviluppa. Calcoliamo innanzitutto le moli di rame:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{1.3540}{63.546} = 2.1307 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

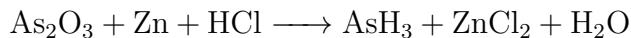
Il rapporto stechiometrico tra rame e monossido di azoto è 3:2, per cui le moli di quest'ultimo saranno date dalla proporzione

$$3 : 2 = n_{\text{Cu}} : n_{\text{NO}} \implies n_{\text{NO}} = \frac{2 \cdot 2.1307 \cdot 10^{-2}}{3} = 1.4205 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il volume di NO sarà dato, tramite l'equazione di stato dei gas, da

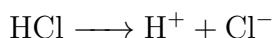
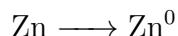
$$PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P} = \frac{1.4205 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 273.15}{1} = 0.3182 \text{ L}$$

2.10 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi di cloruro di zinco che si ottengono a partire da 3.1234 grammi di anidride arseniosa.



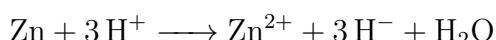
Svolgimento

Scriviamo le dissociazioni delle varie specie chimiche

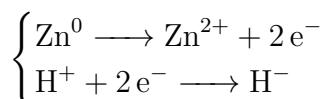


Lo zinco passa da n.o. 0 a n.o. +2 nel cloruro, quindi si ossida; L'idrogeno passa da n.o. +1 nell'acido cloridrico a n.o. -1 nell'idruro arsenioso (o arsina) AsH_3 , quindi si è ridotto.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni redox che avvengono sono

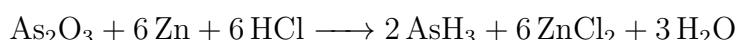


Visto che abbiamo tre atomi di idrogeno, dobbiamo moltiplicare per 6 le specie dello zinco, mentre dovremo moltiplicare per 2 quello dell'idrogeno:

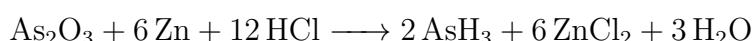


Avremmo potuto semplicemente moltiplicare per 3 quelle dello zinco, tuttavia in questo caso nel bilanciamento delle masse (le cariche sono già bilanciate: a sinistra abbiamo 6 cariche positive dall' H^+ mentre a destra abbiamo 12 cariche positive dallo zinco e 6 cariche negative dall'idrogeno, per un totale di 6 cariche positive) avremmo ottenuto dei coefficienti non interi.

La reazione completa sarà quindi



A questo punto dobbiamo bilanciare le masse. Notiamo infatti che a destra abbiamo 12 atomi di cloro nella specie ZnCl_2 , per cui a sinistra il coefficiente dell' HCl diventa 12, in quanto è l'unica specie ad avere atomi di cloro. Così facendo bilanciamo anche gli atomi di idrogeno, perché a destra abbiamo 6 atomi di idrogeno nell' AsH_3 e altri 6 atomi nell'acqua. La reazione finale dunque sarà



A questo punto calcoliamo i grammi di cloruro di zinco prodotti a partire dall'anidride arseniosa. Calcoliamo le moli di quest'ultima specie:

$$n_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{3.1234}{197.841} = 1.5787 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra l'anidride arseniosa e il cloruro di zinco è 1:6, per cui il numero di moli sarà pari a 6 volte quello dell' As_2O_3 :

$$1 : 6 = n_{\text{As}_2\text{O}_3} : n_{\text{ZnCl}_2} \implies n_{\text{ZnCl}_2} = 6 \cdot 1.5787 \cdot 10^{-5} = 9.4722 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

I grammi saranno allora pari a

$$g = n \cdot MM = 9.4722 \cdot 10^{-5} \cdot 136.286 = 0.1291 \text{ grammi}$$

2.11 Bilanciare la reazione e calcolare il volume di cloro gassoso necessario per ottenere 10 litri di ipoclorito 2.0 M:

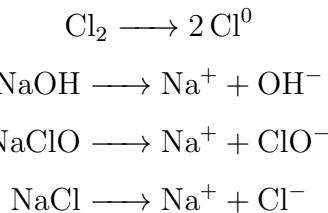


Svolgimento

La reazione che avviene è



Scriviamo le dissociazioni delle varie specie chimiche

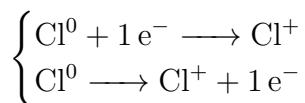


Notiamo che in questa reazione il cloro ha n.o. 0 tra i reagenti, mentre tra i prodotti ha sia n.o. +1 nell'ipoclorito che n.o. -1 nel cloruro, pertanto siamo davanti ad una reazione di disproporziona.

La reazione semplificata sarà



Le semireazioni redox che avvengono sono



È chiaro che gli elettroni sono già bilanciati. Bilanciamo le cariche.

Al secondo membro abbiamo due cariche negative mentre al primo nessuna, quindi servono due gruppi OH:



Tornando alla reazione completa avremo



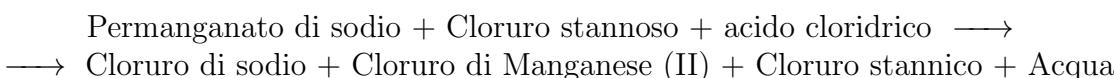
Il rapporto stechiometrico tra cloro e ipoclorito è 1:1, quindi il numero di moli è lo stesso. Per calcolarle basterà moltiplicare la concentrazione per il volume

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{NaClO}} = c \cdot V = 2.0 \cdot 10 = 20 \text{ mol}$$

I grammi saranno allora dati da

$$n = \frac{g}{MM} \implies g = n \cdot MM = 20 \cdot 70.906 = 141.812 \text{ grammi}$$

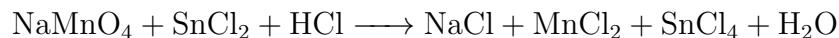
2.12 Bilanciare la seguente reazione:



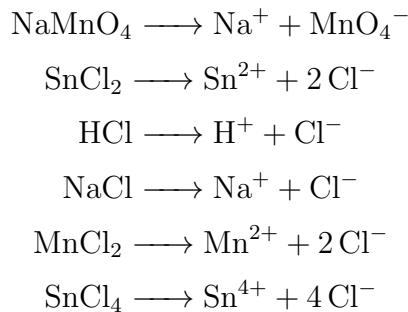
e calcolare i grammi del sale di stagno che si formano a partire da 0.5932 grammi di permanganato di sodio

Svolgimento

La reazione che avviene è

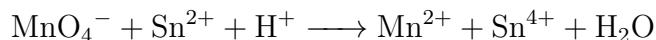


Scriviamo la dissociazione delle varie specie:

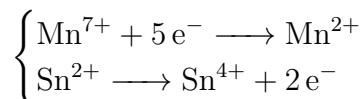


Il manganese passa da n.o. +7 nello ione permanganato a n.o. +2 nel cloruro di manganese, quindi si riduce; lo stagno passa da n.o. +2 nel cloruro stannoso a n.o. +4 nel cloruro stannico, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



Le semireazioni che avvengono sono



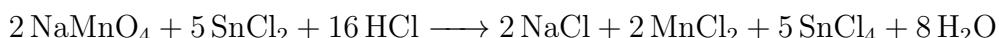
Moltiplichiamo quindi per 2 le specie del manganese e per 5 quello dello stagno:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo due cariche negative dal permanganato e 10 cariche positive dallo stagno, per un totale di 8 cariche positive; a destra abbiamo 4 cariche positive dal manganese e 20 dallo stagno, per un totale di 24 cariche positive. La differenza è di 16 cariche, per cui ci serviranno 16 ioni H^+ e quindi 8 molecole d'acqua:



Tornando alla reazione completa avremo



dove abbiamo bilanciato in un secondo momento gli atomi di sodio.

A questo punto calcoliamo i grammi del cloruro stannico a partire dal permanganato di sodio. Calcoliamo innanzitutto le moli di quest'ultimo:

$$n_{\text{NaMnO}_4} = \frac{0.5932}{141.9254} = 4.1797 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

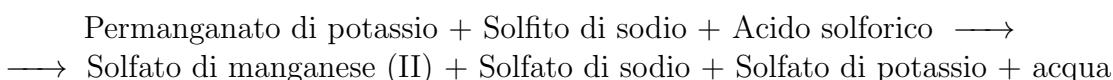
Il rapporto stechiometrico tra NaMnO_4 e SnCl_4 è 2:5, per cui

$$2 : 5 = n_{\text{NaMnO}_4} : n_{\text{SnCl}_4} \implies n_{\text{SnCl}_4} = \frac{5 \cdot 4.1797 \cdot 10^{-3}}{2} = 10.44925 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

da cui

$$g_{\text{SnCl}_4} = n \cdot MM = 10.44925 \cdot 10^{-3} \cdot 260.5 = 2.7220 \text{ grammi}$$

2.13 Bilanciare la seguente reazione e calcolare il volume in millilitri di una soluzione acquosa di acido solforico 0.1 M necessari per ridurre 1.5328 grammi di permanganato di potassio.

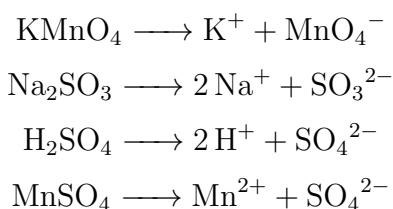


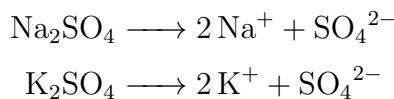
Svolgimento

La reazione che avviene è



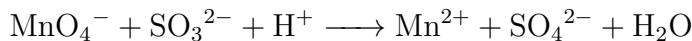
Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:



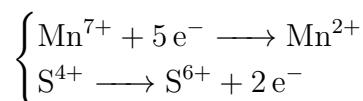


Il manganese passa n.o. +7 nel permanganato a n.o. +2 nel solfato, pertanto si è ridotto; lo zolfo passa da n.o. +4 nel solfito di sodio a n.o. +6 nel solfato di sodio, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



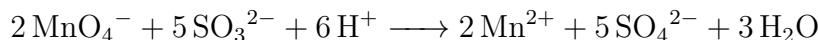
Le semireazioni redox che avvengono sono



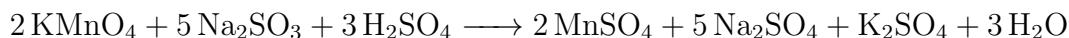
Moltiplichiamo quindi per 2 le specie del manganese e per 5 quelle dello zolfo:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo due cariche negative dal permanganato e 10 cariche negative dal solfito, per un totale di 12 cariche negative; a destra abbiamo 4 cariche positive dal manganese e 10 cariche negative dal solfato, per un totale di 6 cariche negative. La differenza è di 6 cariche, per cui ci serviranno 6 ioni H^+ e quindi 3 molecole d'acqua:



Tornando alla reazione completa avremo:



A questo punto calcoliamo gli mL di acido solforico necessari ad ossidare il permanganato. Per prima cosa calcoliamo le moli di quest'ultimo:

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{1.5328}{158.034} = 9.6992 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra permanganato di potassio e acido solforico è 2:3, per cui le moli di acido saranno date dalla proporzione

$$2 : 3 = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{KMnO}_4} \implies n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2 \cdot 9.6992 \cdot 10^{-3}}{3} = 6.4661 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il volume sarà dato da

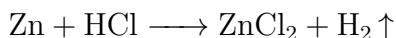
$$c = \frac{n}{V} \implies V = \frac{n}{c} = \frac{6.4661 \cdot 10^{-3}}{0.1} \cdot 1000 = 64.6612 \text{ mL}$$

dove abbiamo moltiplicato per 1000 perché il volume è richiesto il mL.

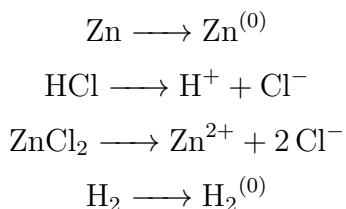
2.14 Lo zinco in acido cloridrico produce cloruro di zinco ed idrogeno. Calcolare il volume di idrogeno misurato a c.n. ed i grammi di cloruro di zinco che si ottengono per reazione di 2.42 g di zinco con 100 mL di una soluzione acquosa di HCl 0.5 M.

Svolgimento

La reazione che avviene è



Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:

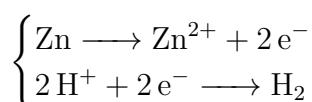


Lo zinco passa da n.o. 0 a n.o. +2, quindi si è ossidato; l'idrogeno passa da n.o. +1 a n.o. 0, quindi si è ridotto. La reazione semplificata sarà



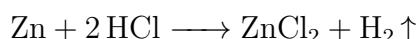
dove abbiamo messo 2 davanti ad H^+ perché a destra la specie è H_2 .

Le semireazioni che avvengono sono



Siccome dovremmo moltiplicare tutte le specie per 2 non moltiplichiamo nessuna specie. Notiamo che le cariche sono già bilanciate.

La reazione bilanciata sarà



Vediamo adesso le moli dei reagenti:

$$n_{\text{Zn}} = \frac{g}{MM_{\text{Zn}}} = \frac{2.42}{65.38} = 3.7014 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Per le moli di acido cloridrico facciamo la proporzione

$$n_{\text{HCl}} : 100 = 0.5 : 1000 \implies n_{\text{HCl}} = \frac{100 \cdot 0.5}{1000} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico tra zinco e acido cloridrico è 1:2, per cui per la totale reazione dei reagenti le moli di acido devono essere pari al doppio di quelle di zinco, cioè dovrebbero essere $7.4028 \cdot 10^{-2}$. Noi però ne abbiamo solo $5 \cdot 10^{-2}$, ossia sono in difetto e quindi sarà l'HCl il reagente limitante, per cui dovremo fare riferimento ad esso.

Il rapporto stechiometrico tra acido cloridrico e cloruro di zinco è 2:1, quindi otterremo $\frac{5 \cdot 10^{-2}}{2} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ moli di ZnCl_2 . I grammi saranno dati da

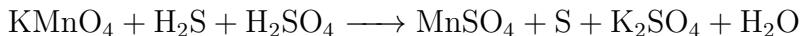
$$g = n_{\text{ZnCl}_2} \cdot MM_{\text{ZnCl}_2} = 2.5 \cdot 10^{-2} \cdot 136.286 = 3.40715 \text{ grammi}$$

Per quanto riguarda l'idrogeno, il rapporto stechiometrico tra l'acido ed esso è 2:1, per cui anche di questo ne verranno prodotte $2.5 \cdot 10^{-2}$ moli. Per ottenere il volume dobbiamo usare l'equazione di stato dei gas:

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

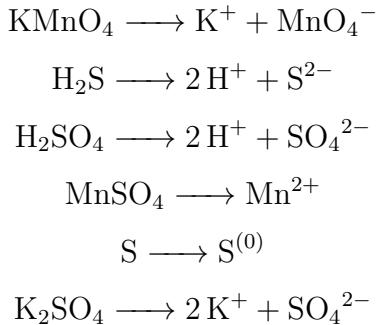
$$\implies V_{\text{H}_2} = \frac{2.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 273.15}{1} = 0.5599 \text{ L}$$

2.15 Bilanciare la seguente reazione e calcolare i grammi di permanganato necessari per ossidare 2.2414 L di acido solforico prelevati a c.n. :



Svolgimento

Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:

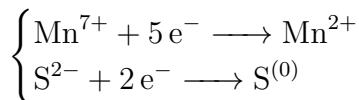


Il manganese passa n.o. +7 nel permanganato a n.o. +2 nel solfato, pertanto si è ridotto; lo zolfo passa da n.o. -2 nell'acido solfidrico a n.o. 0 nello zolfo puro, quindi si è ossidato.

L'equazione semplificata sarà



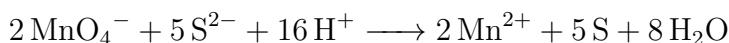
Le semireazioni redox che avvengono sono



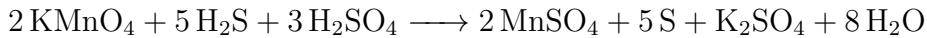
Moltiplichiamo quindi per 5 le specie dello zolfo e per 2 quelle del manganese:



A questo punto bilanciamo le cariche. A sinistra abbiamo 2 cariche negative dal permanganato e 10 cariche negative dallo zolfo, per un totale di 12 cariche negative; a destra abbiamo solo 4 cariche positive dal manganese. La differenza è di 16 cariche, per cui ci serviranno 16 ioni H^+ e quindi 8 molecole d'acqua:



A questo punto torniamo alla reazione completa. Attenzione però: tra i reagenti c'è la specie H_2S , la quale contiene idrogeno. Ne segue che dei 16 ioni H^+ che sono necessari per bilanciare le cariche non tutti nella reazione completa andranno nell'acido solforico. In particolare, siccome il coefficiente dello ione solfuro S^{2-} è 5 e per ogni molecola servono due atomi di idrogeno, 10 ioni H^+ andranno in questa specie e solo i restanti 6 andranno nell'acido solforico. Quindi si avrà



Come al solito notiamo che siccome nell' H_2S e nell' H_2SO_4 la specie è H_2 abbiamo dovuto dimezzare i coefficienti.

A questo punto calcoliamo i grammi di permanganato necessari per ossidare 2.2414 L di acido solforico prelevati a c.n.. Innanzitutto calcoliamo le moli di acido solforico attraverso l'equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 2.2414}{0.082 \cdot 298.15} \approx 0.1 \text{ mol}$$

notiamo come saremmo potuti arrivare allo stesso risultato attraverso attraverso la legge di avogadro: trovandoci in condizioni normali, 1 mole di sostanza occuperà 22.414 litri, per cui conoscendo il volume potevamo ottenere le moli tramite la proporzione

$$1 : 22.414 = n : 2.2414 \implies n = \frac{1 \cdot 2.2414}{22.414} = 0.1$$

Il rapporto stechiometrico tra KMnO_4 e H_2SO_4 è 2:3, per cui le moli di permanganato necessarie possono essere trovate tramite la proporzione

$$2 : 3 = n_{\text{KMnO}_4} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \implies n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \cdot 0.1}{3} = 6.6667 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

e i grammi corrispondenti saranno

$$g = n \cdot MM = 6.6667 \cdot 10^{-2} \cdot 158.034 = 10.5356 \text{ grammi}$$

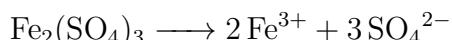
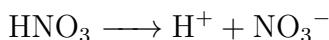
2.16 La reazione tra solfato ferroso e acido nitrico produce solfato ferrico, nitrato ferrico, monossido di azoto e acqua. Calcolare il volume di monossido di azoto NO(g) che si sviluppa a 27° C e 645 mmHg, facendo reagire 9.1145 grammi di sale ferroso con 3.7806 di acido.

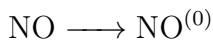
Svolgimento

La reazione che avviene è



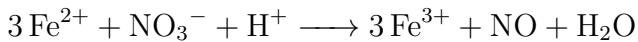
Scriviamo le dissociazioni delle varie specie:





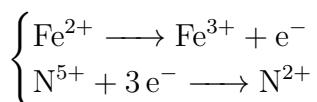
Il ferro passa da n.o. +2 nel solfato ferroso a n.o. +3 sia nel nitrato ferrico che nel solfato ferrico, quindi si ossida; l'azoto passa da n.o. +5 nell'acido nitrico a +2 nel monossido di azoto, quindi si riduce.

L'equazione semplificata sarà



Attenzioniamo per un momento il coefficiente del ferro. A destra tale specie compare sia nel solfato ferrico che nel nitrato ferrico, per cui il suo coefficiente deve essere pari alla somma del numero di atomi. Siccome nel solfato la specie è del tipo Fe_2 mentre nel nitrato è solo Fe il coefficiente risulta 3, quindi moltiplicheremo per 3 il ferro anche a destra.

Le semireazioni che avvengono sono:



Siccome abbiamo 3 atomi di ferro dovremmo moltiplicare per 3 le specie dell'azoto e per 3 quelle del ferro, quindi non moltiplichiamo. A questo punto bilanciamo le cariche: a sinistra abbiamo 6 cariche positive dal ferro e una carica negativa dal nitrato, per un totale di 5 cariche positive; a destra abbiamo solo 9 cariche positive dal ferro. La differenza è di 4 cariche, per cui ci servono 4 ioni H^+ e quindi due molecole d'acqua:



Tornando alla reazione completa avremo



Per quanto riguarda il coefficiente dell' HNO_3 si rimanda al chiarimento che si trova nell'EXR. 2.9; per quanto riguarda i coefficienti del solfato ferrico bisogna ricordarsi che della quantità totale di ferro due terzi provengono dal solfato e un terzo dal nitrato. In altre parole, se ad esempio avessimo moltiplicato le specie per 3 nel bilanciamento degli elettroni avremmo ottenuto 9Fe^{3+} per cui due terzi di questo, cioè 6 atomi, sarebbero andati al solfato, i restanti 3 al nitrato. Inoltre, siccome nel solfato si trova in forma Fe_2 bisognerà dividere il coefficiente.

A questo punto calcoliamo il volume di NO che si sviluppa. Per prima cosa dobbiamo vedere chi è il reagente limitante tra l' FeSO_4 e l' HNO_3 , quindi calcoliamone le moli:

$$n_{\text{FeSO}_4} = \frac{9.1145}{151.908} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{HNO}_3} = \frac{3.7806}{63.01} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il rapporto stechiometrico è 3:4, per cui significa che per la totale reazione di 3 moli di solfato servirebbero 4 moli di acido. Nel nostro caso abbiamo $6 \cdot 10^{-2}$ moli di solfato, per cui affinché avvenga la totale reazione servirebbero un numero di moli di acido date dalla proporzione

$$3 : 4 = 6 \cdot 10^{-2} : n_{\text{HNO}_3} \implies n_{\text{HNO}_3} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 4}{3} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

e avendone noi solo $6 \cdot 10^{-2}$, questo sarà il reagente limitante. Guardiamo quindi il rapporto stechiometrico tra l'acido e l'NO. Esso è 4:1, per cui se ne formeranno un numero di moli pari a un quarto, cioè $1.5 \cdot 10^{-2}$ moli, e il volume corrispondente sarà, usando l'equazione di stato dei gas, pari a

$$PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P} = \frac{1.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 300.15 \cdot 670}{645} = 0.3835 \text{ L}$$

A.3 Gas e soluzioni

3.1★ Si consideri una soluzione al 10% di nitrato di calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e densità 1.1 g/mL . Calcolarne la molalità m .

Svolgimento

La molalità è definita come il numero di moli in un chilogrammo di solvente puro. La densità pari a 1.1 g/mL ci dice che 1 mL ha una massa uguale a 1.1 grammi, ma solo il 10% di questo è $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, cioè di tale massa 0.11 grammi sono di sale, e questo su 1 mL, cioè 1 mL contiene 0.11 grammi di sale ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ è un sale), per cui 1 litro ne conterrà 110 grammi. La soluzione di 1 litro avrà massa pari a 1100 grammi, di cui 110 grammi sono di sale, per cui avremo un numero di grammi di acqua pari a $1100 - 110 = 990$.

A questo punto dobbiamo fare la proporzione per sapere quanti grammi ci sono in 1000 grammi di solvente:

$$110 : 990 = g : 1000$$

$$g = \frac{110 \cdot 1000}{990}$$

la molalità sarà data da

$$m = \frac{110 \cdot 1000}{990 \cdot 164.09} = 0.677$$

dove le moli sono espresse come grammi diviso peso molecolare.

3.2★ Una soluzione è stata preparata sciogliendo 684 grammi di saccarosio ($MM = 342$) in 900 grammi di acqua. Determinare le frazioni molari dei due componenti.

Svolgimento

Si ha che

$$\chi_{\text{sacc.}} = \frac{\frac{684}{342}}{\frac{684}{342} + \frac{900}{18}} = \frac{2}{52} = 0.038 \quad ; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{900}{18}}{\frac{684}{342} + \frac{900}{18}} = \frac{50}{52} = 0.962$$

Infatti $\chi_{\text{sacc.}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$.

3.3★ 350 grammi di cloruro di zinco ZnCl_2 con densità $d = 2.91\text{g/cm}^3$ (attenzione! Questa non è la densità di tutta la soluzione, ma solo del solido) vengono sciolti in 650 grammi di acqua. Si ottiene una soluzione che avrà un volume di 740 mL. Calcolare molarità, normalità, molalità, frazioni molari, percentuali in massa e percentuali in volume.

Nota: $d_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, quindi 650 grammi sono anche 650 mL.

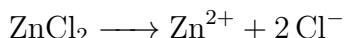
Svolgimento

Calcoliamo la molarità

$$M = \frac{350 \cdot 1000}{136.28 \cdot 740} = 3.4706 \text{ mol/L}$$

(Il fattore 1000 compare per passare da mL a L)

Calcoliamo la normalità. In acqua il sale si scioglie così:



La carica è +2, il peso equivalente sarà la metà del peso molecolare e quindi la normalità sarà il doppio della molarità:

$$N = M \cdot 2 = 6.941 \text{ eq/L}$$

Calcoliamo la molalità

$$m = \frac{350 \cdot 1000}{136.28 \cdot 650} = 3.9511 \text{ mol/kg}$$

Calcoliamo le frazioni molari

$$\chi_{\text{ZnCl}_2} = \frac{\frac{350}{136.28}}{\frac{350}{136.28} + \frac{650}{18}} ; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{650}{18}}{\frac{350}{136.28} + \frac{650}{18}}$$

$$\implies \chi_{\text{ZnCl}_2} = 0.0665 ; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.933$$

Infatti la loro somma è circa 1.

Calcoliamo la percentuale in massa

$$\% \text{ in massa} = \frac{\text{massa sale}}{\text{massa totale}} \cdot 100 = \frac{350 \cdot 100}{350 + 650} = 35\%$$

Calcoliamo la percentuale in volume

$$\% \text{ in volume} = \frac{\text{volume sale}}{\text{volume totale}} \cdot 100$$

Il volume del sale va calcolato tramite la densità: $d = 2.91 \text{ g/cm}^3$. Il volume sarà dato da⁴

$$V = \frac{m}{d} = \frac{350}{2.91} = 120.27 \text{ mL}$$

da cui

$$\% \text{ in volume} = \frac{120.27 \cdot 100}{740} = 16.25\%$$

3.4★ Consideriamo un composto avente la seguente composizione percentuale: 14.3% carbonio, 1.2% idrogeno, 84.5% cloro. 1 grammo di questo composto viene vaporizzato a 120°C e alla pressione di 752 Torr. In queste condizioni occupa un volume di 194 mL. Calcolare la formula del composto.

Svolgimento

Le composizioni percentuali date ci dicono che su 100 grammi di composto avremo 14.3 grammi di C, 1.2 grammi di H e 84.5 grammi di Cl. Vediamo quindi, su 100 grammi di composto, quante sono le moli di carbonio, di idrogeno e di cloro:

⁴Ricorda che $1\text{cm}^3 = 1\text{mL}$

$$n_C = \frac{14.3}{12} = 1.19 \quad ; \quad n_H = \frac{1.2}{1.008} = 1.19 \quad ; \quad n_{Cl} = \frac{84.5}{35.453} = 2.38$$

Abbiamo trovato che per 100 grammi di composto le moli di carbonio e idrogeno sono le stesse, mentre quelle di cloro sono pari al doppio. Ne segue che la *formula minima*⁵ del composto è CHCl₂.

Il peso molecolare di tale formula è 83.916, ma abbiamo tutti i dati necessari per calcolare il peso molecolare del composto dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$MM = \frac{gRT}{PV} \implies MM = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 393.15 \cdot 760}{752 \cdot 0.194} = 167.94$$

A questo punto vediamo quante volte questo peso molecolare contiene il valore del peso molecolare trovato per la formula minima. Nel nostro caso lo contiene 2 volte, ciò significa che il peso molecolare vero è il doppio di quello della formula minima, per cui la formula reale del composto è C₂H₂Cl₄, in quanto contiene 2 volte la formula minima.

3.5★ Una miscela di 0.278 grammi di etere e 0.568 grammi di cloroformio si trova alla temperatura di 100°C in un contenitore di volume 1 L in cui era stato preventivamente fatto il vuoto. Calcolare le pressioni parziali dell'etere e del cloroformio.

Svolgimento

Se siamo in condizioni di idealità ogni composto si comporta come se fosse l'unico presente, quindi possiamo calcolare le pressioni dei singoli composti con l'equazione di stato:

$$PV = nRT$$

$$P_{\text{etere}} = \frac{g}{MM} \frac{RT}{V} = \frac{0.278}{74} \cdot \frac{0.082 \cdot 373.15}{1} = 0.1187 \text{ atm}$$

$$P_{\text{cloroformio}} = \frac{0.568}{119.5} \cdot \frac{0.082 \cdot 373.15}{1} = 0.1454 \text{ atm}$$

3.6★ Quanti litri di solfuro di idrogeno H₂S a condizioni normali (1 atm e 20° C) sono stati necessari per precipitare l'antimonio come solfuro da una soluzione contenente 10 grammi di tricloruro di antimonio SbCl₃?

Svolgimento

La reazione che avviene è



(si ottiene solfuro di antimonio e acido cloridrico)

Visto che dobbiamo calcolare l'H₂S necessario, bisogna ricordare che i rapporti stechiometrici sono: due moli di SbCl₃ reagiscono con tre moli di H₂S.

Le moli iniziali di antimonio saranno

⁵La formula minima è una particolare formula molecolare in cui il numero di atomi di ciascun elemento costituente è ridotto al massimo comun divisore relativo.

$$n_{\text{SbCl}_3} = \frac{10}{228.109}$$

Le moli di H_2S necessarie saranno pari a $3/2$ di quelle di antimonio:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{10 \cdot 3}{2 \cdot 228.109}$$

A condizioni normali una mole di qualunque gas occupa sempre un volume di 22.414 L , per cui per trovare i litri di H_2S basterà moltiplicare tale valore per il numero di moli

$$L_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{10 \cdot 3}{2 \cdot 228.109} \cdot 22.414 = 1.4739 \text{ L}$$

3.7★ Un gas a 20°C e alla pressione di 730 Torr occupa un volume di 20 L. Calcolare

1. Il volume occupato quando la pressione diventa pari a 2 atm, mantenendo la temperatura costante;
2. Il volume occupato in condizioni normali;
3. La temperatura alla quale si deve portare il gas affinché abbia una pressione di 700 mmHg, mantenendo costante il volume.
4. La pressione esercitata dal gas, mantenendo costante il volume, quando la temperatura diventa -50°C .
5. La temperatura a cui si deve riscaldare il gas perché alla pressione di 650 mmHg il volume sia 26 L.

Svolgimento

1) Nel primo caso i dati sono

$$\begin{aligned} T_1 &= 20^\circ \text{ C} & P_1 &= 730 \text{ Torr} & V_1 &= 20 \text{ L} \\ T_2 &= T_1 & P_2 &= 2 \text{ atm} & V_2 &=? \end{aligned}$$

Visto che la temperatura è costante, l'equazione di stato diventa

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Vogliamo trovare V_2 , per cui

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{730 \cdot 20}{760 \cdot 2} = 9.6052 \text{ L}$$

2) Nel secondo caso invece i dati sono

$$\begin{aligned} T_1 &= 20^\circ \text{ C} & P_1 &= 730 \text{ Torr} & V_1 &= 20 \text{ L} \\ T_2 &= 0^\circ \text{ C} & P_2 &= 1 \text{ atm} & V_2 &=? \end{aligned}$$

L'equazione di stato si scriverà come

$$\frac{730 \cdot 20}{760 \cdot 293.15} = \frac{1 \cdot V_2}{273.15}$$

$$V_2 = \frac{730 \cdot 20 \cdot 273.15}{760 \cdot 293.15} = 17.9 \text{ L}$$

3) I dati sono

$$T_1 = 20^\circ \text{ C} ; P_1 = 730 \text{ Torr} ; V_1 = 20 \text{ L}$$

$$T_2 = ? ; P_2 = 700 \text{ Torr} ; V_2 = V_1$$

L'equazione di stato diventa

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \implies T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1$$

$$\implies T_2 = \frac{700 \cdot 760}{760 \cdot 730} \cdot 293.15 = 281.10 \text{ K} \quad (\approx 8^\circ \text{ C})$$

4) I dati sono

$$T_1 = 20^\circ \text{ C} ; P_1 = 730 \text{ Torr} ; V_1 = 20 \text{ L}$$

$$T_2 = -50^\circ \text{ C} ; P_2 = ? ; V_2 = V_1$$

L'equazione di stato diventa

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \implies P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1$$

$$\implies P_2 = \frac{223.15}{293.15} \cdot \frac{730}{760} = 0.73 \text{ atm} \quad (\approx 556 \text{ Torr})$$

5) I dati sono

$$T_1 = 20^\circ \text{ C} ; P_1 = 730 \text{ Torr} ; V_1 = 20 \text{ L}$$

$$T_2 = ? ; P_2 = 650 \text{ Torr} ; V_2 = 26 \text{ L}$$

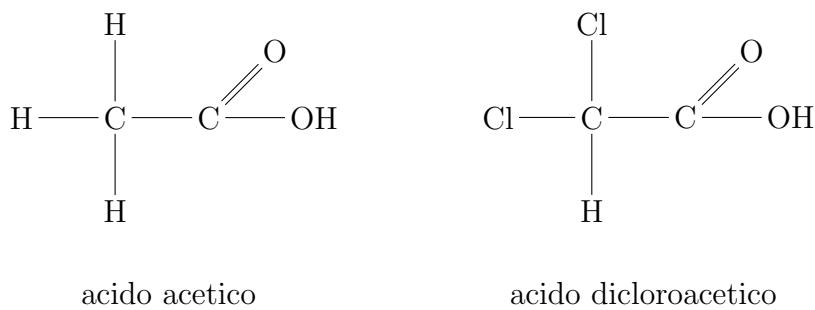
L'equazione di stato diventa

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \implies T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} T_1$$

$$\implies T_2 = \frac{650 \cdot 26 \cdot 760}{760 \cdot 20 \cdot 730} \cdot 293.15 = 339.3 \text{ K} \quad (\approx 66^\circ \text{ C})$$

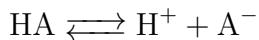
3.8★ Una soluzione 0.1 m di acido dicloro acetico congela a 0.278° C. Calcolare la percentuale di soluto presente in soluzione come ione idrogeno H⁺, ione dicloro acetato CHCl₂COO⁻ e molecole indissociate dell'acido.

Svolgimento



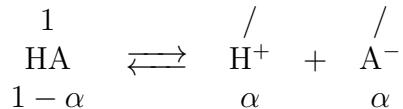
Due idrogeni nel gruppo CH_3 vengono sostituiti da due atomi di cloro, diventando CHCl_2COOH . Esso è un acido organico che si dissocia liberando il protone del gruppo OH, mai quello del CH.

Chiameremo per semplicità lo ione dicloro acetato con A. Il testo ci fa capire che questa specie è un elettrolita debole, ossia si dissocia in parte, non totalmente. Quando si dissocia dà luogo allo ione H^+ più lo ione A^- :



Siccome non si dissocia del tutto, dobbiamo calcolare il grado di dissociazione.

Sappiamo che la concentrazione è 0.1 molale, però dobbiamo valutare quanto se ne dissoci. Immaginiamo allora di partire da una soluzione che contiene una mole della specie HA e scriviamo sopra la reazione le quantità prima della dissociazione, sotto quelle dopo la dissociazione:



Dopo che avviene la dissociazione e il sistema raggiunge l'equilibrio, la quantità che si è dissociata è pari ad α . Se α sono le moli che si dissociano, alla fine avremo $1 - \alpha$ moli di HA non dissociato. Delle α moli che si dissociano, otteniamo da ciascuna uno ione H^+ e ione A^- , quindi avremo α moli di H^+ e α moli di A^- .

Alla fine il numero totale di moli sarà la somma di tutte e tre le specie, cioè

$$n_{tot} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

Tale valore andrà a moltiplicare la molalità. L'espressione allora si riduce a

$$\Delta t = k_{cr} \cdot m \cdot (1 + \alpha)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0.278 &= 1.86 \cdot 0.1 \cdot (1 + \alpha) \Rightarrow \frac{0.278}{0.186} = 1 + \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{0.278}{0.186} - 1 \\ &\Rightarrow \alpha = 0.4946 \end{aligned}$$

Quindi si è dissociato il 49.46%.

3.9 Qual è la percentuale in massa di acetato di etile in una miscela di questo e acetato di propile, sapendo che $P_{et.}^0 = 415 \text{ Torr}$ e $P_{pr.}^0 = 172 \text{ Torr}$ e che a 60°C questa miscela ha una tensione di vapore di 250 Torr?

Svolgimento

Tutti e due i composti sono volatili, quindi la tensione di vapore sarà

$$P = P_{et.}^0 \chi_{et.} + P_{pr.}^0 \chi_{pr.}$$

Poiché $\chi_{et.} + \chi_{pr.} = 1$ allora $\chi_{pr.} = 1 - \chi_{et.}$. L'espressione diventa

$$250 = 415\chi_{et.} + 172(1 - \chi_{et.}) = 415\chi_{et.} - 172\chi_{et.} + 172$$

$$243\chi_{et.} = 78 \implies \chi_{et.} = \frac{78}{243} = 0.32 \quad (\implies \chi_{pr.} = 0.68)$$

Le percentuali allora sono: 32% di acetato di etile e 68% di acetato di propile.

3.10 Calcolare la pressione osmotica, in mmHg, di una soluzione acquosa 0.001 M di acido acetico dissociato al 10% a 25 °C.

Svolgimento

Innanzitutto notiamo che siamo davanti ad una specie debole, per cui il coefficiente di Van't Hoff si calcolerà come

$$i = [1 + (\gamma - 1)\alpha]$$

con α grado di dissociazione e γ numero di particelle in cui il composto si dissocia.

L'acido acetico in acqua si dissocia in ione H^+ e ione acetato, per cui $\gamma = 2$; inoltre il testo ci dice che $\alpha = 0.1$, quindi

$$i = [1 + (2 - 1) \cdot 0.1] = 1.1$$

La pressione osmotica sarà quindi data da

$$\Pi = 1.1 \cdot cRT \cdot 760 = 1.1 \cdot 0.001 \cdot 0.082 \cdot 298.15 \cdot 760 = 20.4388 \text{ mmHg}$$

3.11 Calcolare la pressione osmotica di una soluzione di 923 mL, contenente 4.1234 grammi di idrossido di magnesio alla temperatura di 27°C.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo le moli di $Mg(OH)_2$:

$$n = \frac{g}{MM} = \frac{4.1234}{58.3197} = 7.0703 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Calcoliamo la concentrazione

$$c = \frac{n}{V(L)} = \frac{7.0703 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{923} = 7.6601 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

A questo punto possiamo calcolare la pressione osmotica. Siccome l'idrossido di magnesio in acqua si dissocia in uno ione Mg^{2+} e due ioni OH^- il coefficiente di Van't Hoff sarà pari a 3, per cui

$$\Pi = 3 \cdot cRT = 3 \cdot 7.6601 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 300.15 = 5.6560 \text{ atm}$$

3.12 Calcolare la pressione osmotica di una soluzione di 875 mL, contenente 3.05 grammi di idrossido di potassio alla temperatura di 27°C.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo le moli di KOH:

$$n = \frac{g}{MM} = \frac{3.05}{56.1056} = 5.4362 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Calcoliamo la concentrazione

$$c = \frac{n}{V(L)} = \frac{5.4362 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{875} = 6.2128 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

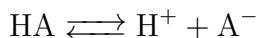
A questo punto possiamo calcolare la pressione osmotica. Siccome l'idrossido di potassio in acqua si dissocia in uno ione K^+ e uno ione OH^- il coefficiente di Van't Hoff sarà pari a 2, per cui

$$\Pi = 2 \cdot cRT = 2 \cdot 6.2128 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 300.15 = 3.0582 \text{ atm}$$

3.13 Calcolare a 25°C la pressione osmotica di una soluzione 0.15 M di acido iodico ($k_a = 1.7 \cdot 10^{-1}$).

Svolgimento

Il testo non fornisce sufficienti dati, quindi ai fini della risoluzione del problema supponiamo che l'acido debole sia monoprotico. Sotto tale ipotesi, chiamiamo HA il generico acido debole, il quale in acqua darà luogo all'equilibrio



Se partiamo da una mole di acido, a fine reazione resteranno $1 - \alpha$ moli indissociate di acido e si produrranno α moli sia di ione H^+ che di ione A^- .

La costante di dissociazione sarà allora pari, avendo una concentrazione iniziale c , a

$$k_a = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Poiché $k_a = 1.7 \cdot 10^{-1}$ non è possibile trascurare l' α al denominatore. Infatti è lecito adoperare tale approssimazione solo nel caso in cui $c_a \geq 10^{-2}$ e $k_a \leq 10^{-5}$. Non essendo soddisfatta la condizione sull'acido siamo costretti a dover risolvere la seguente equazione di secondo grado, che si ottiene con semplici passaggi algebrici a partire dalla definizione di k_a di sopra:

$$\frac{c}{k_a} \alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

Tale equazione di secondo grado in α ammette una soluzione positiva (e una negativa che scartiamo) pari a:

$$\alpha = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{c}{k_a}}}{2 \cdot \frac{c}{k_a}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 3.5294}}{1.7647} = 0.6393 \approx 0.64$$

Il coefficiente di Van't Hoff sarà allora dato da

$$i = [1 + (2 - 1) \cdot 0.64] = 1.64$$

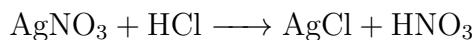
da cui la pressione osmotica sarà pari a

$$\Pi = 1.64 \cdot cRT = 1.64 \cdot 0.15 \cdot 0.082 \cdot 298.15 = 6.0143 \text{ atm}$$

3.14 50.00 mL di una soluzione acquosa di nitrato di argento vengono trattati con un eccesso di acido cloridrico. Si formano 1.7658 g di cloruro di argento. Calcolare la molarità della soluzione di nitrato di argento.

Svolgimento

La reazione che avviene è



il testo ci dice che siamo in eccesso di acido cloridrico, quindi il reagente limitante sarà il nitrato d'argento, che ha quindi reagito completamente. Inoltre, poiché il rapporto stechiometrico tra questo e il cloruro d'argento è 1:1, il numero di moli di AgCl prodotte corrisponderà al numero iniziale di moli di AgNO₃. Quindi:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{AgCl}} = \frac{g}{MM_{\text{AgCl}}} = \frac{1.7658}{143.32} = 1.2321 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La concentrazione sarà data da

$$c = \frac{n_{\text{AgCl}}}{V(L)} = \frac{1.2321 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{50} = 0.2464 \text{ mol/L}$$

3.15 In un recipiente di 5 litri sono introdotti 300 mL di cloro misurati a 20°C e 750 Torr, 800 mL di azoto misurati a 15°C e 700 Torr, 500 mL di ossigeno misurati a 18°C e 850 Torr e 450 mL di anidride carbonica misurati a 20°C e 760 Torr. Calcolare la pressione totale della miscela a 25°C e la frazione molare dell'ossigeno.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo attraverso l'equazione di stato dei gas le moli di ciascun componente:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{750 \cdot 300}{0.082 \cdot 293.15 \cdot 1000 \cdot 760} = 1.2316 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{700 \cdot 800}{0.082 \cdot 288.15 \cdot 1000 \cdot 760} = 3.1185 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{850 \cdot 500}{0.082 \cdot 291.15 \cdot 1000 \cdot 760} = 2.3423 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{760 \cdot 450}{0.082 \cdot 293.15 \cdot 1000 \cdot 760} = 1.8720 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Nota: abbiamo diviso per 1000 per passare da mL a L e per 760 per passare da $Torr$ a atm .

A questo punto calcoliamo le pressioni parziali

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

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{1.2316 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298.15}{5} = 0.6022 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{3.1185 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298.15}{5} = 0.1525 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{2.3423 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298.15}{5} = 1.1453 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1.8720 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298.15}{5} = 0.9642 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

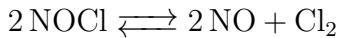
La pressione totale sarà pari a

$$P_{\text{tot}} = (0.6022 + 0.1525 + 1.1453 + 0.9642) \cdot 10^{-1} = 2.8642 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

Inoltre la frazione molare dell'ossigeno sarà pari a

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} = \frac{2.3423 \cdot 10^{-2}}{(1.2316 + 3.1185 + 2.3423 + 1.9720) \cdot 10^{-2}} = 0.4223$$

3.16 In un recipiente di 1 L sono state introdotte 2.5 moli di NOCl. Dopo opportuno riscaldamento ad una fissata temperatura si realizza il seguente equilibrio:



All'equilibrio sono presenti 0.86 moli di NO. Calcolare la relativa costante di equilibrio in funzione delle concentrazioni.

Svolgimento

Scriviamo innanzitutto la reazione che avviene con le quantità iniziali sopra e quelle finali sotto:

2.5	/	/
2NOCl	\rightleftharpoons	2NO + Cl ₂
1.64	0.86	0.43

Vediamo perché abbiamo scritto tali quantità finali:

Il testo ci dice che a fine reazione abbiamo 0.86 moli di NO, e siccome esso è stato prodotto a partire dall'NOCl di quest'ultimo ci resteranno un numero di moli pari proprio alla differenza, cioè pari a 1.64; per quanto riguarda il Cl₂ invece abbiamo scritto 0.43 perché il suo rapporto stechiometrico con l'NO è 2:1, cioè avremo il numero di moli di tale specie sarà pari alla metà di quelle dell'NO.

Scriviamo la concentrazione di tutte le specie. Attenzione! Dovremo usare le moli finali. Inoltre, siccome abbiamo un litro di soluzione, le concentrazioni coincideranno in numero col numero di moli, per cui

$$c_{\text{NOCl}} = 1.64 \text{ mol/L} ; \quad c_{\text{NO}} = 0.86 \text{ mol/L} ; \quad c_{\text{Cl}_2} = 0.43 \text{ mol/L}$$

La costante di equilibrio sarà data da

$$k = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0.86^2 \cdot 0.44}{1.64^2} = 1.1824 \cdot 10^{-1}$$

3.17 Sia data una soluzione composta da due liquidi A e B. Ad una data temperatura la $P_A^0 = 152$ Torr e la $P_B^0 = 324$ Torr. Calcolare la pressione totale dei vapori di A e B in equilibrio con la soluzione sapendo che la frazione molare di A in soluzione è 0.75.

Svolgimento

Innanzitutto, poiché $\chi_A = 0.75$, segue che $\chi_B = 0.25$ (deve sempre valere $\chi_A + \chi_B = 1$). Dalla legge di Dalton unita alla legge di Raoult segue che la pressione totale dei vapori è data da

$$P = \chi_A P_A^0 + \chi_B P_B^0$$

da cui

$$P = 0.75 \cdot 152 + 0.25 \cdot 324 = 195 \text{ Torr}$$

3.18 Calcolare la pressione osmotica delle seguenti soluzioni a $T = 25^\circ C$:

1. Glucosio 0.3 M;
2. Cloruro di bario 0.1 M;
3. Cloruro di alluminio 0.15 M.

Svolgimento

La pressione osmotica è data da

$$\Pi = cRTi$$

Calcoliamola per i vari casi:

1. Il glucosio è una specie molecolare, per cui in acqua non si dissocia e quindi $i = 1$:

$$\Pi_{\text{glucosio}} = 0.3 \cdot 0.082 \cdot 298.15 = 7.3345 \text{ atm}$$

2. Il cloruro di bario BaCl_2 in acqua si dissocia in uno ione Ba^{2+} e due ioni Cl^- , per cui $i = 3$:

$$\Pi_{\text{BaCl}_2} = 0.1 \cdot 0.082 \cdot 298.15 \cdot 3 = 7.3345 \text{ atm}$$

3. Il cloruro di alluminio AlCl_3 in acqua si dissocia in uno ione Al^{3+} e tre ioni Cl^- , per cui $i = 4$:

$$\Pi_{\text{BaCl}_2} = 0.15 \cdot 0.082 \cdot 298.15 \cdot 4 = 14.6690 \text{ atm}$$

- 3.19** Calcolare la pressione osmotica di una soluzione di 900 mL, contenente 5.56 grammi di KOH alla temperatura di 26°C.

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli di KOH

$$n_{\text{KOH}} = \frac{5.56}{56.1056} = 9.9099 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

da cui si ha che la concentrazione è pari a

$$c = \frac{n}{V(L)} = \frac{9.9099 \cdot 10^{-2}}{0.9} = 1.1011 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Infine notiamo che l'idrossido di potassio in acqua si dissocia in uno ione K^+ e uno ione OH^- , per cui il coefficiente di Van't Hoff è pari a 2. Pertanto la pressione osmotica sarà data da

$$\Pi = 2cRT = 2 \cdot 1.1011 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 299.15 = 5.4026 \text{ atm}$$

- 3.20** A 400 mL di una soluzione acquosa di FeCl_3 0.0132 M sono stati aggiunti 350 mg di un composto organico senza variazione apprezzabile di volume. A 25 °C si misura una pressione osmotica di 1072 Torr. Calcolare la massa molare del composto organico.

Svolgimento

Quando in soluzione abbiamo più di un composto, la pressione osmotica finale sarà data dalla somma delle singole pressioni osmotiche. Per trovare allora la pressione osmotica del composto organico X, calcoliamo quella dell' FeCl_3 e sottraiamola a quella totale.

Il cloruro ferrico in acqua si dissocia in uno ione ferrico Fe^{3+} e 3 ioni Cl^- , per cui il coefficiente di Van't Hoff sarà pari a 4 e dunque

$$\Pi_{\text{FeCl}_3} = 4cRT = 4 \cdot 0.0132 \cdot 0.082 \cdot 298.15 = 1.2909 \text{ atm}$$

La pressione totale in atm è pari a

$$\Pi = \frac{1072}{760} = 1.4105 \text{ atm}$$

quindi la pressione osmotica del composto X sarà pari a

$$\Pi_X = 1.4105 - 1.2909 = 0.1197 \text{ atm}$$

A questo punto ricaviamo la concentrazione del composto X come

$$c = \frac{\Pi_X}{RT} = \frac{0.1197}{0.082 \cdot 298.15} = 4.8960 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Nota: i composti organici non si sciolgono in acqua, quindi $i = 1$!

Calcoliamo poi le moli attraverso la proporzione

$$n_X : 400 = 4.8960 \cdot 10^{-3} : 1000 \implies n_X = \frac{400 \cdot 4.8960 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1.9584 \cdot 10^{-3}$$

Infine, la massa molare si calcolerà come

$$n_X = \frac{g}{MM_X} \implies MM_X = \frac{g}{n_X} = \frac{0.350}{1.9584 \cdot 10^{-3}} = 178.7173$$

3.21 Un volume di 10 L di una miscela gassosa di 80 grammi alla temperatura di 90°C contiene il 30% in peso di SO₃ ed il 70% di O₂. Calcolare le pressioni parziali dei singoli gas.

Svolgimento

Calcoliamo le moli dei singoli composti. Per tale scopo dobbiamo conoscere i grammi di ogni composto:

$$g_{SO_3} = 30\% \cdot 80 = 24 \text{ grammi} \quad ; \quad g_{O_2} = 70\% \cdot 80 = 56 \text{ grammi}$$

da cui

$$n_{SO_3} = \frac{g}{MM_{SO_3}} = \frac{24}{80.06} = 0.2998 \text{ mol} \quad ; \quad n_{O_2} = \frac{g}{MM_{O_2}} = \frac{56}{32} = 1.7500 \text{ mol}$$

Essendo nel caso di gas reali, ogni specie occuperà l'intero volume come se fosse l'unica presente all'interno del contenitore. Le pressioni delle singole specie si otterranno, partendo dall'equazione di stato dei gas, come

$$\begin{aligned} PV &= nRT \implies P = n \frac{RT}{V} \\ P_{SO_3} &= n_{SO_3} \frac{RT}{V} = 0.2998 \cdot \frac{0.082 \cdot 363.15}{10} = 0.8927 \text{ atm} \\ P_{O_2} &= n_{O_2} \frac{RT}{V} = 1.7500 \cdot \frac{0.082 \cdot 363.15}{10} = 5.2112 \text{ atm} \end{aligned}$$

3.22 In un recipiente di 5.6 litri, alla temperatura di 80°C, vi sono 4.5432 g di metano, 1.2345 g di idrogeno e 14.5678 g di azoto. Calcolare i valori delle pressioni parziali dei tre gas.

Svolgimento

Essendo nel caso di gas ideali, ognuno di questi si comporterà come se fosse l'unico presente all'interno del recipiente, occupando l'intero volume. Le pressioni parziali si calcoleranno a partire dell'equazione di stato dei gas:

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

Calcoliamo le moli e conseguentemente le pressioni:

$$n_{CH_4} = \frac{4.5432}{16.04} = 0.2832 \implies P_{CH_4} = \frac{0.2832 \cdot 0.082 \cdot 353.15}{5.6} = 1.4645 \text{ atm}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1.2345}{2.0158} = 0.6124 \implies P_{\text{H}_2} = \frac{0.6124 \cdot 0.082 \cdot 353.15}{5.6} = 3.1668 \text{ atm}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{14.5678}{28.0134} = 0.5200 \implies P_{\text{N}_2} = \frac{0.5200 \cdot 0.082 \cdot 353.15}{5.6} = 2.6891 \text{ atm}$$

3.23 Una soluzione al 5% in peso di CaX_2 (ove X è un alogeno), inizia a congelare a -1.396°C . $k_{cr\text{H}_2\text{O}} = 1.860$. Qual è l'alogeno?

Svolgimento

Supponiamo innanzitutto di avere 1000 grammi di solvente. La Δt_{cr} è data da

$$\Delta t_{cr} = k_{cr} m i \quad \text{dove} \quad m = \frac{n_{\text{soltoto}}}{1000 \text{ g}_{\text{solvente}}}$$

La specie è CaX_2 , la quale si dissocia in uno ione Ca^{2+} e due ioni X^- , per cui $i = 3$. Dobbiamo inoltre considerare il fatto che la massa è solo il 5%, per cui

$$1.396 = 1.860 \cdot 10^3 \cdot \frac{\frac{5}{100} \text{ g}_{\text{solvente}}}{1000 \cdot MM_{\text{soltoto}}} \cdot 3$$

Nota: abbiamo moltiplicato per un fattore 10^3 per l'unità di misura della k_{cr} .

$$\implies 1.396 = 1.860 \cdot \frac{50}{MM} \cdot 3 \implies MM = 199.8567$$

A tale peso molecolare dobbiamo togliere il peso atomico del calcio:

$$MM_{\text{X}_2} = 199.8567 - 40.08 = 1597767 \implies MM_{\text{X}} \approx 79.8884$$

Dunque l'alogeno incognito è il bromo.

3.24 Calcolare la pressione osmotica di 789 ml di soluzione contenente 5.8440 grammi di NaCl e 21.2996 grammi di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ alla temperatura di 27°C .

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{g}{MM_{\text{NaCl}}} = \frac{5.8440}{58.44} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = \frac{g}{MM_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}} = \frac{21.2996}{212.996} = 0.1 \text{ mol}$$

da cui le concentrazioni sono uguali e pari a

$$c_{\text{NaCl}} = c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0.1 \cdot 1000}{789} = 0.1267 \text{ mol/L}$$

Calcoliamo le singole pressioni osmotiche.

L'NaCl in acqua si dissocia in ione Na^+ e ione Cl^- , quindi il coefficiente di Van't Hoff è pari a 2, da cui

$$\Pi_{\text{NaCl}} = 2cRT = 2 \cdot 0.1267 \cdot 0.082 \cdot 300.15 = 6.2368 \text{ atm}$$

L' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in acqua si dissocia in ione Al^{3+} e 3 ioni NO_3^- , quindi il coefficiente di Van't Hoff è pari a 4, da cui

$$\Pi_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 4cRT = 4 \cdot 0.1267 \cdot 0.082 \cdot 300.15 = 12.4735 \text{ atm}$$

La pressione totale sarà pari alla somma

$$\Pi_{tot} = 6.2368 + 12.4735 = 18.7103 \text{ atm}$$

3.25 Calcolare la pressione osmotica di una soluzione di 850 mL contenente 89.1234 grammi di solfato di alluminio alla temperatura di 80 °C.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo le moli, per poi calcolare la concentrazione:

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \frac{g}{MM_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = \frac{89.1234}{342.15} = 2.6048 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \\ \Rightarrow c &= \frac{n}{V(L)} = \frac{2.6048 \cdot 10^{-1} \cdot 1000}{850} = 3.0645 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

A questo punto possiamo calcolare la pressione osmotica.

L' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in acqua si dissocia in due ioni Al^{3+} e tre ioni SO_4^- , quindi il coefficiente di Van't Hoff è pari a 5, da cui

$$\Pi = 5cRT = 5 \cdot 3.0645 \cdot 10^{-1} \cdot 0.082 \cdot 353.15 = 44.3713 \text{ atm}$$

3.26 Una soluzione di acido nitrico al 27% in massa ha una densità di 1.16 g/mL. Calcolarne la molarità, molalità e temperatura di ebollizione sapendo che $k_{eb\text{H}_2\text{O}} = 1.86 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.

Svolgimento

Supponiamo di avere un litro di soluzione. Essa in grammi avrà una massa pari a

$$g = V \cdot d \implies g = 1000 \cdot 1.16 = 1160 \text{ grammi}$$

Di questi, solo il 27% costituisce l'acido nitrico HNO_3 , per cui avremo che

$$g_{\text{HNO}_3} = \frac{1160 \cdot 27}{100} = 313.2 \text{ grammi}$$

Calcoliamo quindi il corrispondente numero di moli:

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{g}{MM_{\text{HNO}_3}} = \frac{313.2}{63.018} = 4.97 \text{ mol}$$

Avendo supposto di avere 1 litro di soluzione, esso sarà anche il valore della molarità: $M = 4.97 \text{ mol/L}$.

Per quanto riguarda la molalità dobbiamo stare attenti, poiché essa è definita come il rapporto tra le moli di soluto su 1000 grammi di solvente puro. Noi però abbiamo la massa della soluzione totale, ma avendo calcolato i grammi di soluto possiamo ricavare i grammi di solvente puro come

$$g_{solvente} = g_{soluzione} - g_{soluto} \implies 1160 - 313.2 = 846.8 \text{ grammi}$$

A questo punto possiamo ricavare la molalità attraverso la proporzione

$$m : 1000 = 4.97 : 846.8 \implies m = \frac{1000 \cdot 4.97}{846.8} = 5.8691 \text{ mol/kg}$$

Avendo ricavato la molalità, possiamo calcolare la temperatura di ebollizione.

Essendo l'acido nitrico una specie forte, essa in acqua si dissocia totalmente in ione H_3O^+ e ione NO_3^- , per cui il coefficiente i di Van't Hoff sarà pari a 2. Dunque

$$\Delta t_{eb} = t_f - t_i = t_f - 0^\circ\text{C} = t_f$$

$$\implies t_f = k_{eb} \cdot m \cdot 2 = 1.86 \cdot 5.8691 \cdot 2 = 21.83^\circ\text{C}$$

3.27 Una miscela di 0.2870 grammi di etere ($MM = 74.000$) ed una certa quantità di cloroformio ($MM = 119.5$) viene vaporizzata a 100°C in un recipiente chiuso del volume di 1 L in cui era stato fatto il vuoto. La pressione totale è 0.26411 atm. Calcolare le pressioni parziali dell'etere e del cloroformio e i grammi di cloroformio.

Svolgimento

Ponendoci nel caso di gas ideali, ciascun gas occuperà interamente il volume del recipiente come se fosse l'unico presente. Inoltre dalla legge di Dalton sappiamo che

$$P_{tot} = P_{etere} + P_{cloroformio}$$

La pressione dell'etere può essere ricavata dall'equazione di stato dei gas. Per prima cosa calcoliamone le moli:

$$n_{etere} = \frac{0.2870}{74.000} = 3.8784 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

da cui

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

$$\implies P_{etere} = \frac{3.8784 \cdot 10^{-3} \cdot 0.082 \cdot 373.15}{1} = 0.11867 \text{ atm}$$

La pressione del cloroformio sarà allora data da

$$P_{cloroformio} = P_{tot} - P_{etere} = 0.26411 - 0.11867 = 0.14544 \text{ atm}$$

Le moli di cloroformio le possiamo ricavare dall'equazione di stato dei gas

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT}$$

$$\implies n_{cloroformio} = \frac{0.14544 \cdot 1}{0.082 \cdot 373.15} = 4.7532 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

e i grammi saranno pari a

$$g = n \cdot MM = 4.7532 \cdot 10^{-3} \cdot 119.5 = 0.5680 \text{ grammi}$$

A.4 Calcolo pH

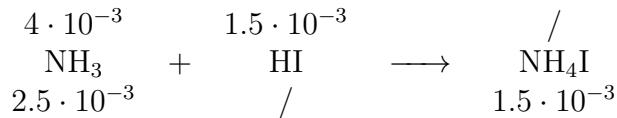
4.1 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 40 mL di NH₃ 0.1 M ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$) con 5.0 mL di HI 0.3 M.

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0.1 \cdot 40}{1000} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; \quad n_{\text{HI}} = \frac{0.3 \cdot 5}{1000} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le moli di HI sono in difetto, quindi questo sarà il reagente limitante. Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le moli iniziali dei vari composti e sotto quelle finali:



Le specie che restano dopo la reazione sono una base debole e un suo sale con acido forte, pertanto ci troviamo davanti ad una soluzione tampone del secondo tipo. Calcoliamo quindi la concentrazione degli ioni OH⁻, per poi calcolare il pOH e quindi il pH

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{2.5 \cdot 10^{-3}}{1.5 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{3 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.52$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.52 = 9.48$$

4.2 Trovare il pH di un litro di soluzione che contenga 0.2 moli di CH₃COOH e 10 grammi di CH₃COONa. $k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$. Come varia il pH aggiungendo 1 g di H₂SO₄?

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli di sale:

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{g}{MM_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \frac{10}{82.0343} = 0.1219 \text{ mol}$$

Poiché in soluzione abbiamo un acido debole ed un suo sale con base forte ci troviamo davanti ad una soluzione tampone di primo tipo. Il pH sarà allora dato da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{0.2}{0.1219} = 2.9532 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.9532 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.53$$

Vediamo ora come varia il pH dopo l'aggiunta di acido solforico. Calcoliamone le moli:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{98.079} = 1.0196 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Avendo 1 litro di soluzione, la concentrazione dell'acido solforico è pari a $1.0196 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Quando aggiungiamo un acido ad una soluzione tampone del primo tipo il pH è dato da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_s - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0.2 + 1.0196 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0.1219 - 1.0196 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 3.3871 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{3.3871 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.47$$

Il pH è variato solo di 0.06, il che è coerente col fatto che si tratta di una soluzione tampone.

4.3 A 250 mL di una soluzione 0.4 M di HCN ($k_a = 2.1 \cdot 10^{-9}$) vengono aggiunti 4.000 grammi di NaOH. Calcolare il pH della soluzione.

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli.

Per le moli di HCN facciamo una proporzione (si suppone che non ci sia variazione di volume dopo l'aggiunta di NaOH):

$$n_{\text{HCN}} : 250 = 0.4 : 1000 \Rightarrow n_{\text{HCN}} = \frac{250 \cdot 0.4}{1000} = 0.1 \text{ mol}$$

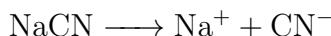
Per le moli di NaOH invece abbiamo

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{g}{MM_{\text{NaOH}}} = \frac{4.000}{39.997} \approx 0.1 \text{ mol}$$

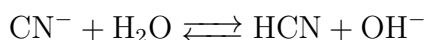
Scriviamo la reazione con le concentrazioni iniziali sopra e quelle finali sotto:



Poiché le moli dei reagenti sono uguali, i due composti si neutralizzano totalmente dando 0.1 moli di cianato di sodio. Quest'ultimo è un sale, che in acqua si trova dissociato in ione Na⁺ e ione CN⁻:



Mentre lo ione Na⁺ non dà luogo ad ulteriori reazioni, lo ione CN⁻ reagisce con una molecola d'acqua e dà un equilibrio:



Siamo quindi davanti ad una reazione di idrolisi basica. La concentrazione degli ioni OH⁻ sarà data da

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2.1 \cdot 10^{-9}} \cdot 0.4} = 1.3801 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.3801 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.86$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.86 = 11.14$$

4.4 Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 400 ml di NH₄OH 0.2 N e 200 ml di HCl 0.15 N ($k_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

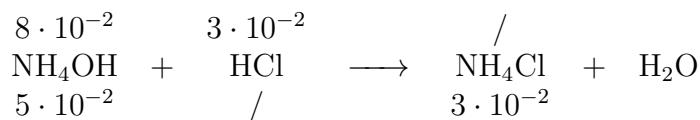
Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli. Per entrambe le specie normalità e molarità coincidono, in quanto l'NH₄OH cede uno ione OH⁻ e l'HCl cede uno ione H⁺, per cui:

$$n_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{0.2 \cdot 400}{1000} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; \quad n_{\text{HCl}} = \frac{0.15 \cdot 200}{1000} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Nota: il composto NH₄OH non è altro che l'addotto NH₃ · H₂O.

Scriviamo la reazione con le concentrazioni iniziali sopra e quelle finali sotto:



A reazione finita abbiamo una base debole più un suo sale con acido forte, cioè una soluzione tampone del secondo tipo. La concentrazione degli ioni OH⁻ sarà data da

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}} = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{3 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.52$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.52 = 9.48$$

4.5 Calcolare il pH della soluzione ottenuta mescolando 100 ml di cloruro di ammonio 0.1 N e 100 ml di acido cloridrico 0.1 N. $k_{b_{\text{NH}_3}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

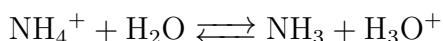
Svolgimento

Analizziamo le singole specie.

L'HCl è un acido forte, per cui in acqua si dissocia totalmente in ione Cl⁻ e ione H₃O⁺:



Per il cloruro di ammonio abbiamo invece che, mentre lo ione Cl⁻ non produce ulteriori reazioni, lo ione NH₄⁺ instaura un equilibrio di idrolisi, producendo ammoniaca e ioni H₃O⁺:



Entrambe le specie quindi in acqua producono ioni H₃O⁺, per cui in questo caso per calcolare il pH dovremo sommare le concentrazioni degli ioni H₃O⁺ prodotti da ogni specie.

Calcoliamo innanzitutto le moli.

L'acido cloridrico è una specie monoprotica, per cui molarità e normalità coincidono. Facciamo quindi la proporzione

$$n_{\text{HCl}} : 100 = 0.1 : 1000 \implies n_{\text{HCl}} = \frac{100 \cdot 0.1}{1000} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Il cloruro di ammonio in acqua si dissocia in ione cloruro Cl^- e ione ammonio NH_4^+ , per cui si produce una carica positiva (o una carica negativa) e dunque molarità e normalità coincidono. Facciamo dunque la proporzione

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} : 100 = 0.1 : 1000 \implies n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{100 \cdot 0.1}{1000} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Avendo le moli possiamo calcolare le concentrazioni.

La concentrazione degli ioni H_3O^+ provenienti dall'acido cloridrico sarà data da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{200} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

In quanto si producono un numeri di moli di H_3O^+ pari al numero di moli di acido.

La concentrazione degli ioni H_3O^+ provenienti dall'idrolisi dello ione ammonio sarà data da

$$\implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_w}{k_b} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{200}} = 5.2705 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Notiamo che le due concentrazioni differiscono per un fattore 10^4 per cui, sebbene in generale sia corretto sommare le concentrazioni, in questo caso è lecito trascurare la concentrazione degli ioni H_3O^+ provenienti dall'idrolisi dello ione ammonio e considerare solo quella degli ioni H_3O^+ provenienti dall'acido cloridrico. Pertanto il pH sarà dato da

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.30$$

4.6 Calcolare il pH della soluzione ottenuta sciogliendo in acqua 3.5 g di acido acetico e 2.8 g di idrossido di sodio. Il volume finale della soluzione è di 650 mL.

Svolgimento

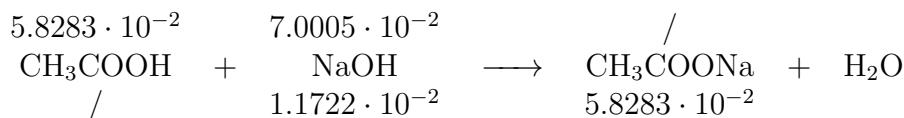
Calcoliamo innanzitutto le moli:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{g}{MM_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{3.5}{60.052} = 5.8283 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{2.8}{39.997} = 7.0005 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le moli di acido acetico sono in difetto, quindi sarà il reagente limitante.

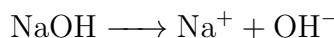
Scriviamo la reazione con le concentrazioni iniziali sopra e quelle finali sotto:



A fine reazione abbiamo una base forte che è l'idrossido di sodio e un sale che è l'acetato di sodio, ottenuto a partire da un acido debole.

Analizziamo le singole specie.

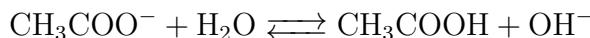
L'idrossido di sodio è una base forte, per cui si dissocia totalmente in Na^+ e OH^- :



La concentrazione degli ioni OH^- derivanti da tale specie è pari a

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.1722 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{650} = 1.8034 \cdot 10^{-2}$$

L'acetato di sodio in acqua si dissocia in ione Na^+ e ione acetato CH_3COO^- ; quest'ultimo dà luogo a una reazione di equilibrio di idrolisi basica:



La concentrazione di ioni OH^- derivanti da tale specie è pari a

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{5.8283 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{650}} = 7.0579 \cdot 10^{-6}$$

Notiamo che le due concentrazioni differiscono per un fattore 10^4 per cui, sebbene in generale sia corretto sommare le concentrazioni, in questo caso è lecito trascurare la concentrazione degli ioni OH^- provenienti dall'idrolisi dello ione acetato e considerare solo quella degli ioni OH^- provenienti dall'idrossido di sodio. Pertanto il pOH sarà dato da

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.8034 \cdot 10^{-2}} \right) = 5.15$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.15 = 8.85$$

Nota: il testo non fornisce la costante di dissociazione dell'acido acetico, eppure sembra essere necessaria nei calcoli. In realtà è superfluo calcolare la concentrazione degli ioni OH^- provenienti dal sale, in quanto ogni volta che in soluzione abbiamo una specie forte e una debole (e questo include anche i sali che danno luogo a reazioni di idrolisi), prevale la specie forte e quindi il pH sarà determinato unicamente da questa.

4.7 Calcolare il pH di una soluzione di 2800 mL ottenuta sciogliendo 15 grammi di acido acetico e 11 grammi di idrossido di sodio.

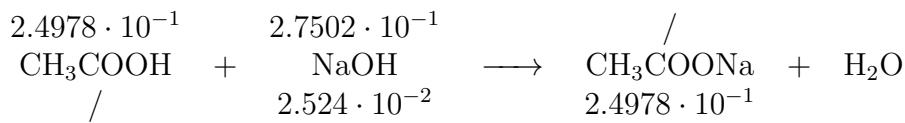
Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli

$$n_{\text{acido}} = \frac{g}{MM_{\text{acido}}} = \frac{15}{60.052} = 2.4978 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{g}{MM_{\text{NaOH}}} = \frac{11}{39.997} = 2.7502 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Scriviamo la reazione con le concentrazioni iniziali sopra e quelle finali sotto:



A fine reazione, come nell'esercizio precedente, abbiamo una base forte e e sale ottenuto a partire da un acido debole. Per calcolare il pH sarà quindi sufficiente considerare la concentrazione degli ioni OH^- prodotti dalla base forte:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2.7502 \cdot 10^{-1} \cdot 1000}{2800} = 9.8221 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{9.8221 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.01$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.01 = 12.99$$

4.8 Calcolare il pH di una soluzione $1.000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ di un acido debole HA monoprotico con costante di dissociazione di $4.25 \cdot 10^{-5}$.

Svolgimento

Nel caso di acidi deboli, il pH è dato da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a} = \sqrt{4.25 \cdot 10^{-5} \cdot 1.000 \cdot 10^{-2}} = 6.5192 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{6.5192 \cdot 10^{-4}} \right) \approx 3.19$$

4.9 Quanti grammi di acido acetico sono necessari per preparare mezzo litro di una soluzione a pH 3.50?

Svolgimento

L'acido acetico è un acido debole monoprotico, cioè dissociandosi cede un solo ione H^+ . Sappiamo che

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a} \implies [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_a \cdot c_a \implies c_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_a}$$

d'altro canto, sappiamo che

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \implies 10^{\text{pH}} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{\text{pH}}}$$

Da cui avremo

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{3.5}} = 3.1623 \cdot 10^{-4}$$

$$\implies c_a = \frac{(3.1623 \cdot 10^{-4})^2}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6921 \cdot 10^{-2} = 5.5556 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Siccome abbiamo mezzo litro di soluzione, avremo $2.7778 \cdot 10^{-3}$ moli. I grammi si calcoleranno come

$$g = n_{\text{acido}} \cdot M M_{\text{acido}} = 2.7778 \cdot 10^{-3} \cdot 60.052 = 0.1668 \text{ grammi}$$

4.10 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta diluendo con acqua fino al volume di 500 mL, 2.5 mL di una soluzione di acido perclorico al 70% in peso ed avente densità d=1.67 g/mL.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo i grammi di acido perclorico. I 2.5 mL iniziali di soluzione, corrispondono alla massa

$$g = V \cdot d = 2.5 \cdot 1.67 = 4.175 \text{ grammi}$$

Di questi, solo il 70% è costituito da acido perclorico, per cui

$$g_{\text{HClO}_4} = \frac{70 \cdot 4.175}{100} = 2.9225$$

A questo punto calcoliamo le moli:

$$n_{\text{HClO}_4} = \frac{g}{M M_{\text{HClO}_4}} = \frac{2.9225}{100.46} = 2.9091 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'acido perclorico è una specie forte che in acqua si dissocia in ione H_3O^+ e ione perclorato ClO_4^- :



Essendo totalmente dissociato, la concentrazione degli ioni H_3O^+ sarà data da

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{n}{V(L)} = \frac{2.9091 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{500} = 5.8182 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ \implies \text{pH} &= \log \left(\frac{1}{5.8182 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.23 \end{aligned}$$

4.11 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 0.04 moli di morfina ($k_b = 8.0 \cdot 10^{-7}$) in 600 ml di acqua.

Svolgimento

Dal valore della costante di equilibrio deduciamo che si tratta di una base debole ($k < 1$), per cui la concentrazione degli ioni OH^- sarà data da

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b \cdot c_b}$$

Calcoliamo la concentrazione della base:

$$c_b = \frac{n}{V(L)} = \frac{0.04 \cdot 1000}{600} = 6.6667 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

da cui

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{8.0 \cdot 10^{-7} \cdot 6.6667 \cdot 10^{-2}} = 2.3094 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = \log \left(\frac{1}{2.3094 \cdot 10^{-4}} \right) = 3.64$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.64 = 10.36$$

4.12 Calcolare la costante di dissociazione dell'acido ipocloroso sapendo che il pH di una soluzione 0.1 N è 4.26.

Svolgimento

Dal valore di pH della soluzione deduciamo che si tratta di un acido debole, per cui la concentrazione degli ioni H_3O^+ sarà data da:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a} \Rightarrow k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a}$$

D'altra parte si ha che

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \Rightarrow 10^{\text{pH}} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{\text{pH}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{4.26}} = 5.4954 \cdot 10^{-5}$$

L' HClO è un acido monoprotico, per cui normalità e molarità coincidono. Avremo quindi che

$$k_a = \frac{(5.4954 \cdot 10^{-5})^2}{0.1} = 3.0199 \cdot 10^{-8}$$

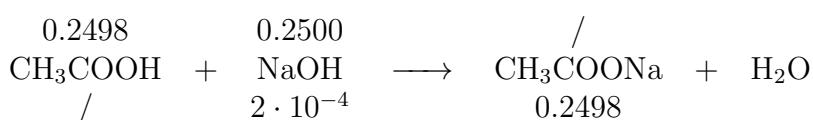
4.13 Calcolare il pH di una soluzione di 900 mL ottenuta sciogliendo 15 grammi di acido acetico e 10 grammi di idrossido di sodio in acqua ($k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{15}{60.052} = 0.2498 \text{ mol} ; n_{\text{NaOH}} = \frac{10}{39.997} = 0.2500 \text{ mol}$$

Le moli di acido sono in difetto, quindi esso sarà il reagente limitante. Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



Analizziamo i composti che abbiamo a fine reazione: abbiamo acetato di sodio, che si dissocia in ione Na^+ che non dà luogo ad ulteriori reazioni e in ione CH_3COO^- che invece instaura un equilibrio di idrolisi basica, la cui concentrazione degli ioni OH^- è data da

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{0.2498 \cdot 1000}{900}} = 1.2417 \cdot 10^{-5}$$

Abbiamo poi dell' NaOH in eccesso che è una base forte, per cui la concentrazione degli ioni OH^- provenienti da esso sarà pari a

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V(L)} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{900} = 2.2222 \cdot 10^{-4}$$

La concentrazione totale sarà dato dalla somma delle concentrazioni:

$$[\text{OH}^-]_{tot} = 2.2222 \cdot 10^{-4} + 1.2417 \cdot 10^{-5} = 2.3462 \cdot 10^{-4}$$

da cui

$$\text{pOH} = \log\left(\frac{1}{[\text{OH}^-]}\right) = \log\left(\frac{1}{2.3462 \cdot 10^{-4}}\right) = 3.63$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3.63 = 10.37$$

Nota: negli esercizi precedenti (cfr. 4.5, 4.6 e 4.7) abbiamo detto che quando abbiamo una specie forte e una debole possiamo trascurare la concentrazione della seconda specie. In questo caso però non è stato possibile perché abbiamo pochissime moli della specie forte, e in conseguenza a ciò le concentrazioni degli ioni OH^- sono confrontabili.

4.14 2.5 mL di una soluzione di HClO_4 (70%, $d=1.67 \text{ g/mL}$) vengono diluiti con acqua fino al volume di 500 mL. Poi 50 mL di questa soluzione vengono mescolati con 25 mL di una soluzione di KOH 0.1 M. Calcolare il pH di quest'ultima soluzione.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo i grammi di acido perclorico. I 2.5 mL iniziali di soluzione, corrispondono alla massa

$$g = V \cdot d = 2.5 \cdot 1.67 = 4.175 \text{ grammi}$$

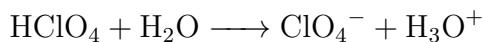
Di questi, solo il 70% è costituito da acido perclorico, per cui

$$g_{\text{HClO}_4} = \frac{70 \cdot 4.175}{100} = 2.9225$$

A questo punto calcoliamo le moli:

$$n_{\text{HClO}_4} = \frac{g}{MM_{\text{HClO}_4}} = \frac{2.9225}{100.46} = 2.9091 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'acido perclorico è una specie forte che in acqua si dissocia in ione H_3O^+ e ione perclorato ClO_4^- :



Essendo totalmente dissociato, la concentrazione degli ioni H_3O^+ sarà data da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V(L)} = \frac{2.9091 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3}{500} = 5.8182 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

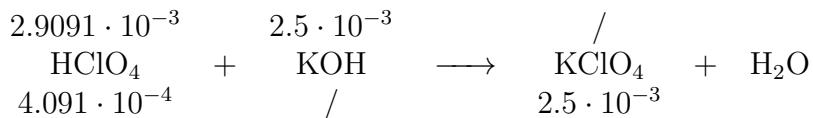
Tale quantità sarà la molarità M della soluzione. Tramite questa vediamo quante moli abbiamo in 50 mL:

$$n : 50 = 5.8182 \cdot 10^{-2} : 1000 \implies n = \frac{5.8182 \cdot 10^{-2} \cdot 50}{1000} = 2.9091 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcoliamo poi le moli di KOH tramite la proporzione

$$n : 25 = 0.1 : 1000 \implies n = \frac{0.1 \cdot 25}{1000} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



A fine reazione abbiamo perclorato di potassio e acido perclorico. Il perclorato di potassio deriva da un acido e una base forti e quindi non dà luogo ad altre reazioni, pertanto il pH sarà determinato solo dall'acido perclorico in eccesso. Essendo un acido forte, la concentrazione degli ioni H_3O^+ è data dal

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{n_{\text{HClO}_4}}{V_{tot}(L)} = \frac{4.091 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{75} = 5.4547 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ &\implies \text{pH} = \log \left(\frac{1}{5.4547 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.26 \end{aligned}$$

4.15 A 750 ml di una soluzione di NH_4OH 0.15 N vengono fatti gorgogliare 1.3079 litri di HCl, prelevati a c.n.. Calcolare il pH della soluzione.

Svolgimento

Calcoliamo le moli.

Le moli di NH_4OH si calcolano dalla proporzione

$$n : 750 = 0.15 : 1000 \implies n = \frac{750 \cdot 0.15}{1000} = 0.1125 \text{ mol}$$

Le moli di HCl invece saranno date dall'equazione di stato dei gas:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 1.3079}{0.082 \cdot 273.15} = 0.0584 \text{ mol}$$

Le moli di HCl sono in difetto, quindi esso sarà il reagente limitante.

Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



A fine reazione abbiamo una base debole e un suo sale con acido forte, quindi ci troviamo davanti ad una soluzione tampone di secondo tipo. La concentrazione degli ioni OH^- sarà data da

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{0.0541}{0.0584} = 1.6675 \cdot 10^{-6}$$

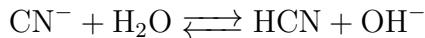
$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.6675 \cdot 10^{-6}} \right) = 4.78$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.78 = 9.22$$

4.16 Calcolare il pH di una soluzione 0.35 M di NaCN ($k_{\text{aHCN}} = 2.1 \cdot 10^{-9}$).

Svolgimento

Supponiamo di avere 1 litro di soluzione, quindi avremo 0.35 moli. Il cianato di sodio in acqua si dissocia in ione Na^+ ione cianato CN^- . Mentre il primo non dà luogo ad ulteriori reazioni, il secondo, essendo la base coniugata di un acido debole, dà luogo all'equilibrio



il pH sarà quindi basico, in quanto siamo davanti ad una reazione di idrolisi. La concentrazione degli ioni OH^- sarà data da

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2.1 \cdot 10^{-9}} \cdot 0.35} = 1.2910 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\implies \text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.2910 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.89$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.89 = 11.11$$

4.17 Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 100 mL di soluzione di acido acetico 0.1 M ($k_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$) con 1 mL di HCl 1 M.

Svolgimento

Stiamo mescolando un acido forte e un acido debole per cui, dato che entrambi in acqua danno luogo ad ioni H_3O^+ , per calcolare il pH dobbiamo sommare le concentrazioni. Calcoliamo innanzitutto le moli:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0.1 \cdot 100}{1000} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad ; \quad n_{\text{HCl}} = \frac{1 \cdot 1}{1000} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentrazione degli ioni H_3O^+ provenienti dall'HCl saranno dati, nel volume finale di 101 mL da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{101} = 9.9010 \cdot 10^{-3}$$

La concentrazioni di quelli derivanti dal CH_3COOH invece saranno dati da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{101}} = 1.3350 \cdot 10^{-3}$$

La concentrazione totale sarà data da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.3350 \cdot 10^{-3} + 9.9010 \cdot 10^{-3} = 1.1236 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \log \left(\frac{1}{1.1236 \cdot 10^{-2}} \right) = 1.95$$

4.18 In una soluzione 1.1 M di HCN, l'acido è dissociato per lo 0.0019% a 25 °C. Trovare la concentrazione degli ioni H_3O^+ , il pH della soluzione e la costante di ionizzazione dell'acido.

Svolgimento

Innanzitutto calcoliamo la concentrazione degli ioni H_3O^+ . L'acido cianidrico si dissocia in ione cianato e ione H_3O^+ , ma essendo un acido debole non si dissocerà del tutto. Per calcolarla partiamo dal grado di dissociazione, il quale è definito come il numero di moli dissociate fratto il numero di moli totali, da cui

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociate}}}{n_{\text{totali}}} \Rightarrow n_{\text{dissociate}} = \alpha \cdot n_{\text{totali}}$$

Supponiamo di partire da un litro di soluzione, allora avremo 1.1 moli di acido; inoltre si ha che $\alpha = 1.9 \cdot 10^{-5}$, quindi

$$n_{\text{dissociate}} = 1.9 \cdot 10^{-5} \cdot 1.1 = 2.09 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

ed avendo supposto di avere un litro di soluzione questa sarà anche la concentrazione degli ioni H_3O^+ .

Avendo tale quantità possiamo calcolare direttamente il pH:

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{\text{H}_3\text{O}^+} \right) = \log \left(\frac{1}{2.09 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.68$$

Infine calcoliamo la costante di dissociazione. Ricordiamo che in acqua l'acido cianidrico si dissocia come



e quindi la costante di dissociazione sarà data da

$$k_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

Tuttavia le moli di ione cianato e ione H_3O^+ provengono dalle stesse moli di acido che si dissociano, quindi possiamo considerare la concentrazione di una sola specie elevata al quadrato. Dunque:

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HCN}]} = \frac{(2.09 \cdot 10^{-5})^2}{1.1} = 3.971 \cdot 10^{-10}$$

dove come concentrazione dell'acido cianidrico abbiamo presa quella iniziale perché il numero di moli dissociate è piccolo e quindi trascurabile ($1.1 - 2.9 \cdot 10^{-5} \sim 1.1$).

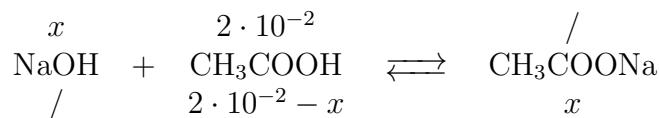
4.19 Calcolare quanti mL di una soluzione di NaOH 0.2 M devono essere mescolati con 100 mL di una soluzione di CH_3COOH 0.2 M affinché il pH della soluzione risultante sia 4.05. $k_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Svolgimento

Il pH della soluzione finale è tipico di una soluzione tampone del primo tipo. Deduciamo quindi che ci troveremo davanti ad una soluzione contenente un acido debole (l'acido acetico) e un suo sale con base forte (l'acetato di sodio). Calcoliamo le moli di acido:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0.2 \cdot 100}{1000} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Chiamate x le moli iniziali di base, scrivendo sopra la reazione le quantità iniziali e sotto quelle finali avremo che



Pertanto da una parte vale

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{\text{pH}}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{4.05}} = 8.9125 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Dall'altra deve valere

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= k_a \frac{c_a}{c_s} \Rightarrow c_s = k_a \frac{c_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ \Rightarrow x &= 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{2 \cdot 10^{-2} - x}{8.9125 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow x = 0.2020(2 \cdot 10^{-2} - x) \\ \Rightarrow 1.2020x &= 0.4040 \cdot 10^{-2} \Rightarrow x = 3.3611 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

I ml di base saranno banalmente dati da

$$c_s = \frac{n}{V} \Rightarrow V(\text{mL}) = \frac{n}{c_s} = \frac{3.3611 \cdot 10^{-3}}{0.2} \cdot 1000 = 16.8053 \text{ mL}$$

4.20 3.504 gr di ammoniaca acquosa vengono sciolti in 870 mL di soluzione finale e di questa ne vengono prelevati 250 mL. A questa aliquota di soluzione vengono aggiunti 2.8868 grammi di acido perclorico. Calcolare il pH sapendo che $k_{b_{\text{NH}_3}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo le moli di ammoniaca

$$n_{\text{NH}_3} \frac{g}{MM_{\text{NH}_3}} = \frac{3.504}{17.031} = 0.2057 \text{ mol}$$

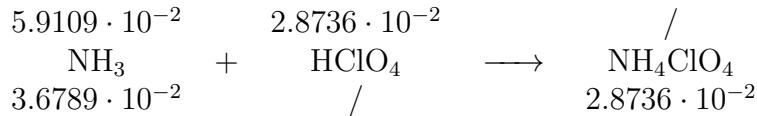
Queste moli saranno disciolte in 870 mL di soluzione. Per trovare il numero di moli n' che ci sono nei 250 mL che vengono prelevati, facciamo la proporzione

$$n : 870 = n' : 250 \implies n' = \frac{0.2057 \cdot 250}{870} = 5.9109 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A questo punto calcoliamo le moli di acido perclorico HClO_4

$$n_{\text{HClO}_4} = \frac{2.8868}{100.46} = 2.8736 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



A fine reazione abbiamo una base debole e un suo sale con acido forte, dunque ci troviamo davanti ad una soluzione tampone del secondo tipo. La concentrazione degli ioni OH^- sarà data da

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{3.6789 \cdot 10^{-2}}{2.8736 \cdot 10^{-2}} = 2.3044 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{2.3044 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.64$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.64 = 9.36$$

4.21 Calcolare il pH di una soluzione di 987 mL contenente 6.5432 gr di NH_4Cl e 3.9997 gr di NaOH.

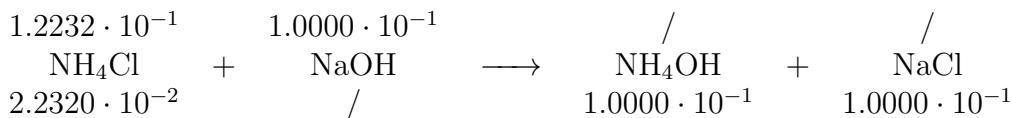
Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{g}{MM_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{6.5432}{53.491} = 1.2232 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{g}{MM_{\text{NaOH}}} = \frac{3.9997}{39,997} = 1.0000 \cdot 10^{-1}$$

Le moli di NaOH sono in difetto, quindi esso sarà il reagente limitante. Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



Guardando le specie che restano a fine reazione notiamo che abbiamo una base debole e un suo sale con acido forte⁶, cioè abbiamo una soluzione tampone del secondo tipo. Si avrà che

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{1.0000 \cdot 10^{-1}}{2.2320 \cdot 10^{-2}} = 8.0645 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{8.0645 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.09$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.09 = 9.91$$

4.22 0.4 L di HCl gassoso prelevato a c.n. vengono fatti gorgogliare in 325 mL di una soluzione acquosa di ammoniaca 0.1 N senza notare variazione del volume finale. Calcolare il pH della soluzione e come esso varia quando 10 mL di NaOH 0,1 M vengono mescolati ad essa.

Svolgimento

Calcoliamo innanzitutto le moli di HCl tramite l'equazione di stato dei gas:

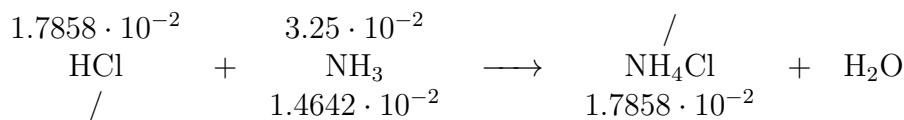
$$n_{\text{HCl}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 0.4}{0.082 \cdot 273.15} = 1.7858 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le moli di NH₃ saranno invece date da

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0.1 \cdot 325}{1000} = 3.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

(Per l'ammoniaca normalità e molarità coincidono, in quanto essa è una base che può acquistare un protone)

Le moli di HCl sono in difetto, quindi esso sarà il reagente limitante. Scriviamo la reazione che avviene, mettendo sopra le quantità iniziali e sotto quelle finali:



Guardando le moli dopo la reazione, notiamo che abbiamo una base debole più un suo sale con acido forte: ci troviamo davanti ad una soluzione tampone del secondo tipo. Calcoliamo la concentrazione degli ioni OH⁻

$$[\text{OH}]^- = k_b \frac{c_b}{c_s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{1.4642 \cdot 10^{-2}}{1.7858 \cdot 10^{-2}} = 1.4758 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.4758 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.83$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.83 = 9.17$$

⁶Non consideriamo il cloruro di sodio perché non dà luogo ad ulteriori reazioni, non influenzando quindi il valore del pH.

Vediamo adesso come varia il pH dopo l'aggiunta di NaOH. Calcoliamone innanzitutto le moli:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \cdot 10}{1000} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentrazione degli ioni OH^- dopo l'aggiunta sarà data da

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{c_b + [\text{OH}^-]}{c_s - [\text{OH}^-]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.4642 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}}{1.7858 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}} = 1.4566 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = \log \left(\frac{1}{1.4566 \cdot 10^{-5}} \right) = 4.84$$

$$\implies \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.84 = 9.16$$

4.23 Calcolare il pH della soluzione acquosa di un acido debole mono-protico il quale, alla concentrazione 0.02 M risulta dissociato per il 10%.

Svolgimento

Chiamiamo HA il generico acido. Se di questo ne abbiamo una mole, il testo ci dice che solo 0.1 moli di questo si dissoceranno in ione H^+ e ione A^- . Scriviamo le quantità iniziali sopra la reazione che avviene e quelle finali sotto.



La costante di equilibrio⁷ allora sarà data, partendo da una concentrazione 0.02 M, da

$$k = 0.02 \cdot \frac{0.1 \cdot 0.1}{0.9} = 2.2222 \cdot 10^{-4}$$

Essendo da un acido debole, la concentrazione degli ioni H_3O^+ sarà data da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a \cdot c_a} = \sqrt{2.2222 \cdot 10^{-4} \cdot 0.02} = 2.1082 \cdot 10^{-3}$$

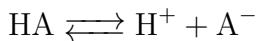
$$\implies \text{pH} = \log \left(\frac{1}{2.1082 \cdot 10^{-3}} \right) = 2.68$$

4.24 Il grado di dissociazione dell'acido monocloro acetico in una soluzione $1.0 \cdot 10^{-2}$ M è 0.309. Trovare quanti grammi del suo sale di sodio devono essere aggiunti ad un litro della precedente soluzione per avere un pH pari a 2.90.

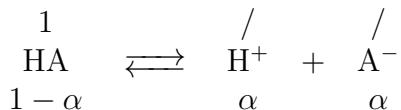
Svolgimento

Visto che si parla di grado di dissociazione sappiamo già che tale acido è una specie debole. Chiamato questo HA per semplicità, esso in acqua dà luogo all'equilibrio

⁷Una spiegazione più dettagliata si trova in §7.3.3, "Forza degli acidi e delle basi" e in §7.4.2, "Acidi deboli".



Supponiamo di partire da 1 mole di acido e scriviamo sopra la reazione le quantità iniziali e sotto quelle finali:



dove α è il grado di dissociazione.

La costante di equilibrio sarà data da

$$k_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

Ma siccome stiamo partendo da una concentrazione $c = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, la costante si calcolerà come

$$k_a = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 1.0 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0.309^2}{1 - 0.309} = 1.3818 \cdot 10^{-3}$$

A questo punto consideriamo la soluzione da realizzare: dobbiamo mischiare un acido debole con un suo sale con base forte, per cui ci troviamo di fronte ad una soluzione tampone del primo tipo. La concentrazione degli ioni H_3O^+ sarà data da

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a}{c_s}$$

Ovviamene la concentrazione del sale è incognita. D'altra parte però sappiamo che il pH deve essere pari a 2.90, per cui

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \left(\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{\text{pH}}} \\ &\implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10^{2.90}} = 1.2589 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Ne segue che

$$c_s = k_a \frac{c_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1.3818 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{-2}}{1.2589 \cdot 10^{-3}} = 1.0976 \cdot 10^{-2}$$

E siccome abbiamo un litro di soluzione, questo sarà anche il numero di moli.

A questo punto per calcolare il peso molecolare dovremmo conoscere l'espressione del monocloro acetato di sodio. Non è un problema: l'espressione dell'acido monocloro acetatico si trova a pagina 228 §7.3.3, "Forza degli acidi e delle basi", ed essa è CH_2ClCOOH da cui segue che il suo sale di sodio è $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$, il cui peso molecolare è 116.48. Quindi:

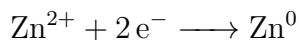
$$g = n \cdot MM = 1.0976 \cdot 10^{-2} \cdot 94.5 = 1.0372 \text{ grammi}$$

A.5 Elettrochimica

5.1 Calcolare l'intensità di corrente necessaria perché in due ore si possano ottenerre 2.2345 grammi di zinco al catodo di una cella elettrolitica contenente 900 mL di soluzione di cloruro di zinco 0.5 M.

Svolgimento

La reazione che deve avvenire è



Vediamo a quanti equivalenti corrispondono i grammi di zinco. Poiché nella reazione si scambiano 2 elettroni, la massa equivalente sarà uguale al peso atomico diviso 2:

$$n_{eq} = \frac{g}{ME_{\text{Zn}}} = \frac{2 \cdot g}{MA_{\text{Zn}}} = \frac{2 \cdot 2.2345}{65.38} = 6.8354 \cdot 10^{-2} \text{ eq}$$

Per la seconda legge di Faraday, essi corrisponderanno a $6.8354 \cdot 10^{-2}$ Faraday di corrente.

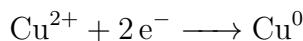
Sapendo inoltre che 2 ore corrispondono a 7200 secondi, avremo che

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{6.8354 \cdot 10^{-2} \cdot 96485}{7200} = 0.916 \text{ A}$$

5.2 Calcolare l'intensità di corrente necessaria perché in due ore si possano ottenerre 3.5887 grammi di rame al catodo di una cella elettrolitica contenente 2 L di soluzione di cloruro rameico 0.1M.

Svolgimento

La reazione che deve avvenire è



Vediamo a quanti equivalenti corrispondono i grammi di rame. Poiché nella reazione si scambiano 2 elettroni, la massa equivalente sarà uguale al peso atomico diviso 2:

$$n_{eq} = \frac{g}{ME_{\text{Cu}}} = \frac{2 \cdot g}{MA_{\text{Cu}}} = \frac{3.5887 \cdot 2}{63.546} = 11.2948 \cdot 10^{-2} \text{ eq}$$

Per la seconda legge di Faraday, essi corrisponderanno a $11.2948 \cdot 10^{-2}$ Faraday di corrente.

Sapendo inoltre che 2 ore corrispondono a 7200 secondi, avremo che

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{11.2948 \cdot 10^{-2} \cdot 96485}{7200} = 1.5136 \text{ A}$$

5.3 Una corrente di 5 A passa per 30 min in un fuso di NaCl. Calcolare i grammi di sodio ed il volume di cloro a c.n. che si formano.

Svolgimento

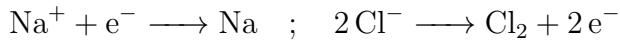
La carica che scorre è data da

$$I = \frac{Q}{t} \implies Q = I \cdot t = 5 \cdot 1800 = 9000 \text{ C}$$

Calcoliamo gli equivalenti che si depositano agli elettrodi:

$$n_{eq} = \frac{Q}{96485} = \frac{9000}{96485} = 9.3279 \cdot 10^{-2} \text{ eq}$$

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono



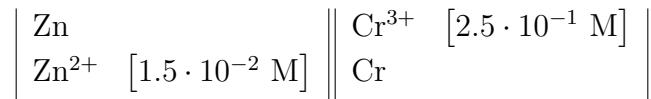
Nel caso del sodio, moli ed equivalenti coincidono perché viene scambiato un solo elettrone, quindi i grammi prodotti saranno dati da

$$g = n_{\text{Na}} \cdot MM_{\text{Na}} = 9.3279 \cdot 10^{-2} \cdot 22.98 = 2.1435 \text{ grammi}$$

Per quanto riguarda il cloro, visto che vengono scambiati due elettroni il numero di moli sarà pari al doppio del numero di equivalenti. Dall'equazione di stato dei gas troviamo il volume di cloro:

$$PV = nRT \implies V_{\text{Cl}_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{9.3279 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 0.082 \cdot 273.15}{1} = 4.1786 \text{ L}$$

5.4 Determinare la f.e.m. della seguente pila:



Sapendo che $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = -0.76 \text{ V}$ e $E_{(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})}^0 = -0.74 \text{ V}$.

Svolgimento

Scriviamo le reazioni di riduzione delle singole semicelle:



Poiché il potenziale standard del cromo è maggiore di quello dello zinco, sarà esso a ridursi al catodo, per cui la reazione che avviene è la prima.

La forza elettromotrice sarà data da

$$f.e.m. = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Calcoliamo singolarmente i potenziali

$$E_{\text{catodo}} = E_{(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})}^0 + \frac{0.059}{3} \log \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}}{a_{\text{Cr}}} = -0.74 + \frac{0.059}{3} \log \frac{2.5 \cdot 10^{-1}}{1} = -0.75 \text{ V}$$

$$E_{\text{anodo}} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1.5 \cdot 10^{-2}}{1} = -0.81 \text{ V}$$

(Nota: le attività delle specie pure (Zn e Cr) si considerano unitarie.)
da cui

$$f.e.m. = 0.75 - (-0.81) = 0.06 \text{ V}$$

5.5 Calcolare il potenziale della semicella



Sapendo che $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 = +0.8 \text{ V}$.

Svolgimento

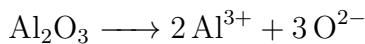
Il potenziale sarà dato, banalmente, da

$$E = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} = 0.8 \frac{0.059}{1} \log \frac{4 \cdot 10^{-2}}{1} = 0.72 \text{ V}$$

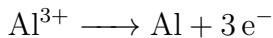
5.6 Una corrente di 18 Ampere fluisce attraverso un fuso di Al₂O₃ ed al catodo si depositano 15.45 g di alluminio. Calcolare il volume di ossigeno (P= 1.2 atm; T= 18°C) che si forma all'anodo e la durata del processo.

Svolgimento

Per prima cosa calcoliamo la durata del processo. L'allumina Al₂O₃ si dissocia secondo la reazione



La reazione che avviene al catodo è



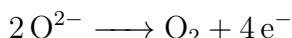
Calcoliamo gli equivalenti di alluminio. Siccome vengono scambiati tre elettroni, essi saranno pari al numero di moli moltiplicati per 3:

$$n_{eq} = n \cdot 3 = \frac{3 \cdot 15.45}{26.98} = 1.7179 \text{ eq}$$

Ad essi corrisponderanno 1.7179 Faraday di corrente. La durata del processo sarà data da

$$I = \frac{Q}{t} \implies t = \frac{Q}{I} = \frac{1.7179 \cdot 96485}{18} = 9208.42 \text{ s}$$

A questo punto calcoliamo il volume di ossigeno prodotto. La reazione che avviene all'anodo è



Se al catodo si sono depositati 1.7179 equivalenti di sostanza, altrettanti se ne depositeranno all'anodo. Siccome nella reazione vengono scambiati 4 elettroni, le moli saranno pari al numero di equivalenti diviso 4:

$$n = \frac{n_{eq}}{4} = \frac{1.7179}{4} = 0.4298 \text{ mol}$$

Il volume sarà dato dall'equazione di stato dei gas

$$PV = nRT \implies V_{\text{O}_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.4298 \cdot 0.082 \cdot 309.15}{1.2} = 9.0796 \text{ L}$$

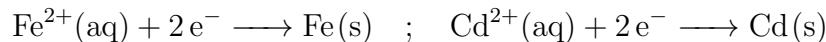
5.7 Calcolare la f.e.m. della seguente pila:



sapendo che $E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^0 = 0.44V$ e $E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^0 = -0.40V$.

Svolgimento

Le reazioni di riduzione delle singole semicelle sono



Poiché il potenziale standard del ferro è maggiore di quello del cadmio, sarà esso a ridursi al catodo, per cui avviene la prima reazione. La forza elettromotrice sarà data da

$$f.e.m. = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Calcoliamo singolarmente i potenziali

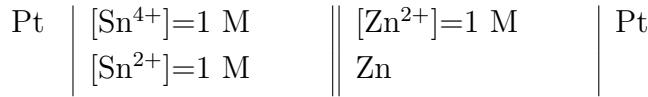
$$E_{\text{catodo}} = E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} = 0.44 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.0120}{1} = 0.38 \text{ V}$$

$$E_{\text{anodo}} = E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}}} = -0.40 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.8988}{1} \approx -0.40 \text{ V}$$

da cui

$$f.e.m. = 0.38 - (-0.40) = 0.78 \text{ V}$$

5.8 Calcolare la f.e.m. della seguente pila:



sapendo che $E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^0 = 0.15V$ e $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = -0.76V$.

Svolgimento

Le reazioni di riduzione delle singole semicelle sono



Poiché il potenziale standard dello stagno è maggiore di quello dello zinco, sarà esso a ridursi al catodo, per cui avviene la prima reazione. La forza elettromotrice sarà data da

$$f.e.m. = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Calcoliamo singolarmente i potenziali

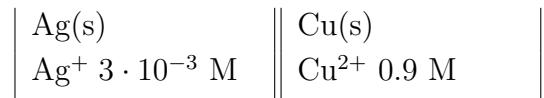
$$E_{catodo} = E_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} = 0.15 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1} = 0.15 + 0 = 0.15 \text{ V}$$

$$E_{anodo} = E_{(Zn^{2+}/Zn)}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1} = -0.76 + 0 = -0.76 \text{ V}$$

da cui

$$f.e.m. = 0.15 - (-0.76) = 0.91 \text{ V}$$

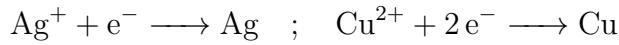
5.9 Data la pila:



stabilire quali reazioni avvengono nelle due semicelle e calcolare la f.e.m., sapendo che $E_{(Ag^+/Ag)}^0 = 0.80 \text{ V}$ e $E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 = 0.34 \text{ V}$.

Svolgimento

Le reazioni di riduzione delle singole semicelle sono



Poiché il potenziale standard dell'argento è maggiore di quello del rame, sarà esso a ridursi al catodo. La forza elettromotrice sarà data da

$$f.e.m. = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Calcoliamo singolarmente i potenziali

$$E_{catodo} = E_{(Ag^{2+}/Ag)}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{Ag^{2+}}}{a_{Ag}} = 0.80 + \frac{0.059}{1} \log \frac{3 \cdot 10^{-3}}{1} = 0.65 \text{ V}$$

$$E_{anodo} = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.9}{1} \approx 0.34 \text{ V}$$

da cui

$$f.e.m. = 0.65 - 0.34 = 0.31 \text{ V}$$