

Chimica

Gabriele de Capoa

29 luglio 2014
Versione 1.0

Prefazione

Questo compendio nasce dalla sistemazione dei miei appunti cartacei presi durante l'anno accademico 2008 - 2009 seguendo le lezioni del Professor Giovanni Sotgiu, tenute per la laurea di Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi Roma Tre. A questi appunti sono state aggiunte altre nozioni, introduttive e relative ad altri argomenti, per rendere questo testo il più completo possibile.

Poichè non sono stati revisionati nè da alcun docente nè da altre persone competenti in quest'argomento, eventuali errori di concetto sono da ritenersi mie imprecisioni nella comprensione della materia.

Indice

Prefazione	i
Indice	ii
1 La struttura della materia	1
1.1 Definizioni di base	1
1.2 L'atomo	2
1.2.1 I modelli atomici	3
1.3 La mole	13
2 Nomenclatura	15
2.1 Numero di ossidazione	15
2.2 Metalli e non metalli	17
2.3 Composti dei metalli	18
2.4 Composti dei non metalli	19
2.5 Composti anfoteri	19
2.6 Composti particolari dell'idrogeno	20
2.7 Sali	20
3 Gli stati di aggregazione della materia	23
3.1 Lo stato solido	24
3.1.1 Solidi metallici	24
3.1.2 Solidi ionici	25
3.1.3 Solidi covalenti	25
3.1.4 Solidi molecolari	27
3.2 Lo stato gassoso	28
3.2.1 Legge dei gas ideali	29
3.3 Lo stato liquido	31
3.3.1 Tensione di vapore, tensione superficiale e viscosità	32
3.3.2 Equazione di Clapeyron	33
3.4 Il diagramma delle fasi	33
4 La tavola periodica degli elementi	35
4.1 Il sistema di Mendeleev	35
4.2 Corrispondenza tra sistema periodico e configurazione elettronica	35
4.2.1 Livello esterno e proprietà chimiche	36
4.2.2 Notazione di Lewis	36
4.3 Grandezze che variano periodicamente	36
4.3.1 Raggio e volume atomico	36

4.3.2	Energia di ionizzazione	37
4.3.3	Affinità elettronica	37
4.3.4	Elettronegatività	37
4.3.5	Densità degli elementi	38
4.3.6	Temperatura di fusione e di ebollizione	38
4.4	Chimica inorganica: caratteristiche degli elementi	38
4.4.1	L'idrogeno	38
4.4.2	Elementi del I gruppo	38
4.4.3	Elementi del II gruppo	38
4.4.4	Elementi del III gruppo	38
4.4.5	Elementi del IV gruppo	38
4.4.6	Elementi del V gruppo	38
4.4.7	Elementi del VI gruppo	38
4.4.8	Elementi del VII gruppo	38
4.4.9	I gas nobili	38
4.4.10	Gli elementi di transizione	38
4.4.11	I lantanidi	38
4.4.12	Gli attinidi	38
5	Il legame chimico	39
5.1	Il legame ionico	39
5.2	Il legame covalente	40
5.2.1	Modello del legame di valenza	40
5.2.2	Tipologia di legame e teoria VSEPR	41
5.3	Il legame metallico	46
5.4	Il legame dativo	46
5.5	La mesomeria	47
5.6	L'ibridazione degli orbitali	48
6	Le reazioni chimiche	51
6.1	Tipologia di reazioni	51
6.1.1	Reazioni di ossido-riduzione	51
6.2	Le leggi fondamentali della chimica	52
6.2.1	Legge di Lavoisier	52
6.2.2	Legge di Proust	52
6.2.3	Legge di Dalton	55
6.2.4	Legge di Gay-Lussac	55
6.2.5	Principio di Avogadro	55
6.3	Bilanciamento delle reazioni	55
6.3.1	Bilanciamento di una reazione di ossido-riduzione	59
6.4	Rappresentazione delle equazioni chimiche	66
7	La termochimica	67
7.1	Concetti di base della termodinamica	67
7.2	Il calore di reazione	78
7.3	I sistemi e la loro descrizione	78
7.3.1	L'entalpia e il calore di reazione	78
7.4	Le leggi della termochimica	78
7.5	Energia di legame e calore di reazione	78

7.6	La spontaneità delle reazioni chimiche	78
8	L'equilibrio chimico	79
8.1	Legge dell'equilibrio chimico	80
8.2	Principio di Le Châtelier	84
8.3	Legge di Van't Hoff	88
8.4	Acidi e basi	88
8.5	Dissociazione dell'acqua	88
8.5.1	Il pH	88
8.6	Le titolazioni e le soluzioni tampone	88
9	Le soluzioni	89
9.1	Le concentrazioni	89
9.2	La soluzione ideale	90
9.3	Equilibrio dinamico	92
9.4	La solubilità	95
9.5	Proprietà colligative	95
9.6	Soluti con elettroliti forti e senza elettroliti	101
9.7	Separazione dei componenti di una soluzione	101
9.8	Le miscele di gas	101
9.9	I colloidi	104
10	Elettrochimica	105
10.1	Reazioni chimiche che producono corrente elettrica	105
10.1.1	La pila	105
10.2	Reazioni chimiche provocate dalla corrente elettrica	105
10.2.1	L'elettrolisi	105
11	Cenni di chimica industriale	107
11.1	L'industria chimica	107
11.2	Gli impianti chimici	107
11.3	L'industria chimica inorganica	107
11.4	L'industria chimica organica	107
11.5	Le nuove tecnologie	107
12	Cenni di chimica ambientale	109
12.1	L'ambiente e i suoi equilibri	109
12.2	L'inquinamento dell'aria	109
12.3	L'inquinamento dell'acqua	109
12.4	Il problema dei rifiuti solidi	109
12.5	L'inquinamento del suolo	109
12.6	Lo sviluppo sostenibile	109
13	Cenni di chimica nucleare	111
13.1	La radioattività	111
13.2	La fusione nucleare	111
13.3	La fissione nucleare	111
14	Chimica organica	113

14.1	Gli alcani	113
14.2	Gli alcheni	113
14.3	Gli alchini	113
14.4	Gli idrocarburi aromatici	113
14.5	Gli alcoli	113
14.6	Gli eteri	113
14.7	I composti carbonilici	113
14.7.1	Le aldeidi	113
14.7.2	I chetoni	113
14.8	I composti carbossilici	113
14.9	Le ammine	113
14.10	I composti aromatici	113
14.11	I composti eterociclici	113
14.12	L'attività ottica dei composti organici	113
15	Biochimica	115
15.1	I carboidrati	115
15.2	I lipidi	115
15.3	Le proteine	115
15.4	Gli acidi nucleici	115
15.5	Vitamine e ormoni	115
15.6	Alcuni processi biochimici fondamentali	115
15.6.1	L'immagazzinamento dell'energia	115
15.6.2	La fotosintesi	115
15.6.3	L'ossidazione dei carboidrati e la respirazione	115
15.6.4	La sintesi proteica	115

Capitolo 1

La struttura della materia

1.1 Definizioni di base

La **materia** è tutto ciò che occupa spazio e ha una massa.

La materia è costituita da **sostanze**, ovvero da particolari aggregati di materia aventi caratteristiche fisiche e chimiche simili. Queste caratteristiche fisiche¹ e chimiche² sono dovute alle proprietà degli atomi e delle molecole che la compongono.

Gli **elementi** sono sostanze formate da un unico tipo di **atomi** (particelle piccolissime, considerate come unità fondamentali delle sostanze). Ogni elemento ha un nome proprio, legato al luogo di scoperta, all'uso che se ne fa oppure a nomi di scienziati che l'hanno scoperto; inoltre, ad ogni elemento, corrisponde un simbolo composto da una o due lettere.

Esempio 1.1

O	Ossigeno
S	Zolfo
H	Idrogeno
Cu	Rame

Si definisce **molecola** un aggregato stabile di due o più atomi, legati tra di loro; possiamo distinguere *molecole monoatomiche* (formate da un unico atomo, ad esempio il ferro o il rame), *molecole omonucleari* (formate dallo stesso tipo di atomi) e *molecole poliatomiche*.

Le molecole monoatomiche sono quelle che presentano più difficoltà nel riconoscimento, in quanto, scrivere il loro simbolo, può servire a identificare sia la singola molecola sia la sostanza avente lo stesso nome, contenente milioni di molecole monoatomiche uguali. Le molecole omonucleari, invece, sono quasi tutte molecole biatomiche, formate ovvero da una coppia di atomi uguali; fanno eccezione il fosforo bianco, l'ozono e lo zolfo (Tavola 1.1).

¹Le caratteristiche fisiche sono quelle determinabili senza la distruzione o la trasformazione della sostanza.

²Le caratteristiche chimiche sono quelle associate al comportamento della sostanza a contatto con altre.

Simbolo	Nome IUPAC	Nome comune
N ₂	Diazoto	Azoto
H ₂	Diidrogeno	Idrogeno
He ₂	Dielio	Elio
Li ₂	Dilitio	Litio
Be ₂	Diberillio	Berillio
B ₂	Diboro	Boro
O ₂	Diossigeno	Ossigeno
O ₃	Triossigeno	Ozono
F ₂	Difluoro	Fluoro
Ne ₂	Dineon	Neon
Na ₂	Disodio	Sodio
Mg ₂	Dimagnesio	Magnesio
Al ₂	Dialluminio	Alluminio
Si ₂	Disilicio	Silicio
P ₂	Difosforo	Fosforo
P ₄	Tetrafosforo	Fosforo bianco
S ₂	Dizolfo	Zolfo molecolare
S ₈	Ottazolfo	Zolfo
Cl ₂	Dicloro	Cloro
Br ₂	Dibromo	Bromo
I ₂	Diiodio	Iodio

Tabella 1.1: Elenco di molecole omonucleari

In chimica i composti vengono rappresentati tramite **formule**, ovvero tramite una scrittura sintetica costituita da tutti gli elementi presenti nella molecola in questione. Esistono tre tipi di formule utilizzabili:

- la **formula empirica** (o **formula minima**) indica i rapporti numerici tra gli atomi dei vari elementi di un composto;
- la **formula molecolare** indica il numero reale di atomi contenuto in una molecola, della quale vengono riportati i simboli degli atomi che la costituiscono;
- la **formula di struttura** indica il numero di atomi e i legami presenti nella molecola.

1.2 L'atomo

Ogni atomo si differenzia dall'altro in base ai suoi componenti, denominati *particelle subatomiche*; queste particelle prendono il nome di *protone*, *elettrone* e *neutrone*.

Il **protone** e il **neutrone**, secondo un modello atomico, sono posizionati al centro dell'atomo, visualizzabile come una sfera il cui diametro nucleare è di circa 10^{-14} m. Nelle posizioni più esterne, denominabili al momento *orbite*, vi sono gli **elettroni**, che ruotano attorno al nucleo dell'atomo. La massa dell'atomo può essere considerata come concentrata tutta nel nucleo e il raggio atomico vale circa 10^{-3} m (Tabella 1.2).

Nome	Carica elettrica (C)	Massa (kg)
Neutrone	0	$1,68 \cdot 10^{-27}$
Elettrone	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	$9,77 \cdot 10^{-31}$
Protone	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,67 \cdot 10^{-27}$

Tabella 1.2: Carica elettrica e massa delle particelle elementari

Ogni atomo si differenzia dall'altro in pratica per il numero di protoni contenuti nel nucleo (**numero atomico**, indicato con la lettera **Z**); questo valore, inoltre, corrisponde al numero di elettroni presenti nell'atomo nello *stato fondamentale* (stato in cui non si sottrae nè si aggiunge energia all'atomo), per far sì che l'atomo sia elettricamente neutro. Se un atomo viene sottoposto a sollecitazioni energetiche, sottraendo o aggiungendo energia, si ottengono *atomi ionizzati*, o **ioni** (se positivi, ovvero se gli sono stati sottratti elettroni, si chiamano **cationi**; se negativi, ovvero se gli sono stati aggiunti elettroni, si chiamano **anioni**).

Un atomo viene caratterizzato anche dal numero di particelle nucleari, ovvero dalla somma tra il numero atomico e il numero di neutroni presenti nell'atomo. Questo numero viene detto **numero di massa (A)**.

Gli atomi aventi stesso numero atomico ma diverso numero di massa, ovvero diverso numero di neutroni, vengono detti **isotopi**. Ad esempio, l'idrogeno (simbolo: H, Z=1) ha tre isotopi, l'idrogeno come lo conosciamo (A=1), il deuterio o idrogeno-2 (simbolo: ^2H o D, A=2) e il trizio o idrogeno-3 (simbolo: ^3H o T, A=3); il carbonio (simbolo: C, Z=6) ha tre isotopi, il carbonio-12 (simbolo: ^{12}C , A=12), il carbonio-13 (simbolo: ^{13}C , A=13) e il carbonio-14 (simbolo: ^{14}C , A=14).

In base ad alcune teorie, l'elemento più stabile elettricamente, quindi quello più presente in natura, è quello in cui il numero di protoni e il numero di neutroni si equivalgono.

1.2.1 I modelli atomici

Sin dall'antichità, capire quale sia l'unità di base della materia è stato molto importante per tutti gli scienziati. Solo verso la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento, questa domanda cominciò a trovare una risposta, grazie a vari esperimenti effettuati in quel periodo.

Il primo esperimento che ricordiamo fu quello di *Rutherford*, che fu decisivo per chiarire la struttura interna dell'*atomo* (la particella indivisibile di cui è composta la materia, di cui l'esistenza fu già ipotizzata dagli antichi greci e latini prima, poi dagli scienziati dell'Ottocento, primo tra tutti *Dalton*). Rutherford fece collidere un fascio di particelle α (nuclei di elio emessi da elementi radioattivi) con una lamina d'oro molto fine (Figura 1.1). Si osservò che, se la maggior parte delle particelle attraversava la lamina senza essere deviata, una parte di esse invece venivano deviate e altre addirittura respinte verso la sorgente.

Rutherford intuì quindi che gli atomi erano in gran parte vuoti e che le deviazioni erano causate da urti più o meno diretti contro qualcosa di molto piccolo, concentrato al centro dell'atomo, in cui è condensata la carica positiva dell'atomo. Rutherford scoprì quindi il nucleo dell'atomo e ipotizzò che attorno ad esso si muovessero gli elettroni (le cariche elettriche negative).

Questo modello, definito **modello planetario**, contrastava il precedente modello di *Thompson*, che ipotizzava la distribuzione delle cariche positive e negative in egual misura all'interno dell'atomo.

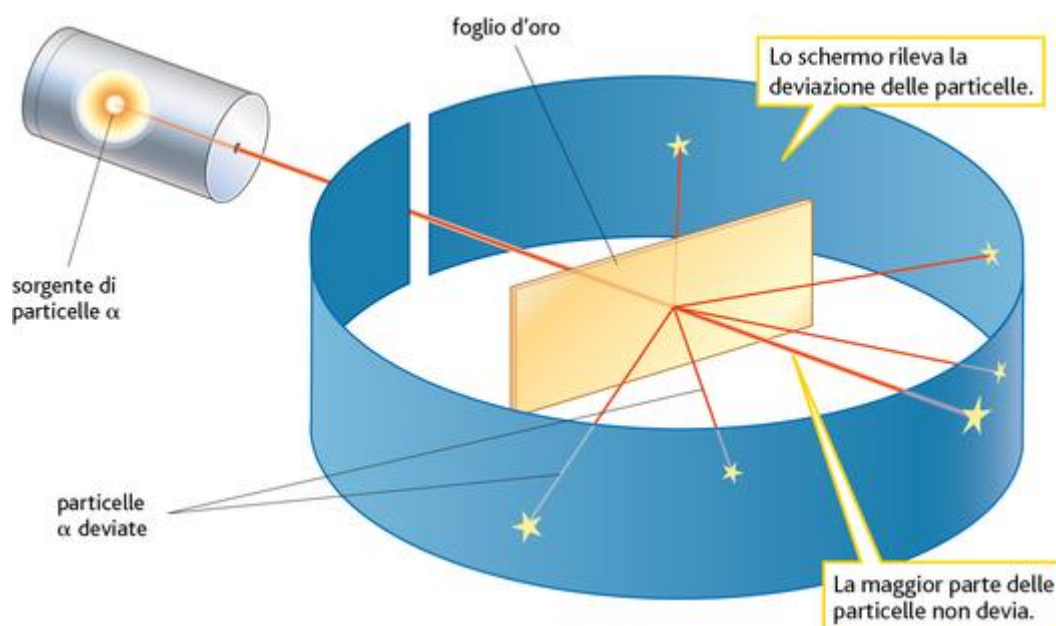


Figura 1.1: Esperimento di Rutherford

Secondo la Fisica classica, però, il modello planetario non sarebbe potuto esistere. Infatti, nucleo ed elettroni hanno cariche di segno opposto e si attirerebbero, fino ad incontrarsi. Poiché l'elettrone si muove intorno al nucleo, questa attrazione comporta una traiettoria a spirale per la carica negativa, che la porterebbe a cadere sopra il nucleo. Durante questa traiettoria, la particella dovrebbe emettere energia in modo continuo. Intervenne allora il modello di *Böhr* che, in base ad osservazioni sperimentali e agli studi sulle onde elettromagnetiche, riuscì a modificare la Fisica classica in base al concetto di quantizzazione introdotto precedentemente da *Planck*.

Le osservazioni sperimentali furono sullo spettro di emissione dell'idrogeno. In particolari condizioni, infatti, gli atomi possono emettere energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche; queste radiazioni variano a seconda dell'elemento in questione. L'insieme delle radiazioni emesse viene detto *spettro di emissione* di un dato elemento. Per ottenere uno spettro, bisogna portare allo stato gassoso l'elemento e poi far passare attraverso di esso una scarica elettrica, per fornire energia agli atomi. Questa energia fornita sarà poi restituita sotto forma di radiazioni. Queste radiazioni saranno fatte passare attraverso una fessura, in modo da ridurle ad un fascio sottile, il quale sarà fatto passare attraverso un prisma per separare le varie frequenze d'onda.

In base alla Fisica classica, gli spettri di emissione dovevano presentare un passaggio graduale delle onde attraverso i vari valori di energia. Le osservazioni, invece, hanno dimostrato che questi spettri, in special modo quello dell'idrogeno, sono *discreti*, ovvero presentano dei "salti", delle righe nette corrispondenti a determinati valori di energia. Planck, successivamente, ipotizzò che questi valori di energia siano dovuti ad un fenomeno di quantizzazione; la quantizzazione implica restrizioni nei valori possibili per una grandezza, rendendo impossibile l'assunzione di valori intermedi a quelli permessi.

Böhr sfruttò queste osservazioni e fornì un modello dell'atomo di idrogeno basandosi su dei postulati.

1. Per ogni atomo esistono delle orbite determinate, sulle quali l'elettrone può orbitare senza dissipare energia.
2. Le orbite non dissipative (sulle quali un atomo non dissipa energia) hanno forma circolare, quindi il raggio non varia in modo casuale.

Il primo postulato afferma, quindi, che un sistema atomico non può esistere con livelli di energia qualsiasi, ma solamente con livelli di energia discreti (**stati stazionari**), determinati in base alla condizione di quantizzazione del momento angolare dell'elettrone, espresso nella formula

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.1)$$

dove m è la massa dell'elettrone, v è la sua velocità di rotazione attorno al nucleo, r è la sua distanza dal nucleo, h rappresenta la costante di Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) e n è un numero naturale, denominato **numero quantico**.

Ad ogni stato stazionario corrisponde un'orbita circolare, come dimostrato dal momento angolare, lungo la quale l'elettrone non può emettere energia se non viene eccitato, ovvero se non vi sono interazioni con radiazioni. Il raggio di questa orbita è anch'esso quantizzato; l'ennesima orbita dell'idrogeno è data dalla relazione

$$r_n = n^2 a_0 \quad (1.2)$$

dove n rappresenta sempre il numero quantico, a cui viene dato il nome di **numero quantico principale**, e a_0 rappresenta il raggio della più piccola orbita possibile, denominato **raggio di Böhr** ($0,53 \text{ Å} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

L'energia che un elettrone possiede quando l'atomo si trova in uno dei suoi stati stazionari è determinata dalla relazione

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2} \quad (1.3)$$

dove R_H è una costante, detta **costante di Rydberg**, che vale $2,1 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Quando l'elettrone si trova a distanza infinita dal nucleo, anche n tende all'infinito e la sua energia tende a zero. Più l'elettrone si avvicina al nucleo, più la sua energia diminuisce, ovvero cresce negativamente. In pratica, il valore dell'energia è associato al valore del raggio dell'orbita, il quale è associato al valore del numero quantico principale.

L'atomo di idrogeno, in generale, si trova nell'orbita con la più bassa energia consentita, ovvero con la distanza minore dal nucleo (*orbita fondamentale*); questa orbita si ha per $n = 1$. L'elettrone che percorre questa orbita si trova nel suo *stato fondamentale* (non subisce sollecitazioni). Quando l'elettrone passa su orbite con energia maggiore, ovvero viene sollecitato (*stato eccitato*), acquista una quantità di energia maggiore di quella del suo stato fondamentale, energia che verrà restituita quando torna nell'orbita fondamentale.

Numero quantico principale (n)	Energia (J)	Raggio (nm)
1	$-2,17 \cdot 10^{-18}$	0,529
2	$-5,45 \cdot 10^{-19}$	0,217
3	$-2,42 \cdot 10^{-19}$	0,477
4	$-1,36 \cdot 10^{-19}$	0,848

Il modello dell'atomo di idrogeno così descritto riuscì inizialmente a spiegare lo spettro di emissione di atomi aventi un solo elettrone nell'ultimo orbitale, come lo ione elio, lo ione litio, ecc. . . . Per atomi aventi più elettroni, però, questo modello non risultò più valido in quanto non prendeva in considerazione le interazioni tra elettrone ed elettrone. Si effettuarono così nuovi studi per riuscire a comprendere anche questi atomi.

Secondo *Sommerfeld*, l'orbita di un elettrone corrispondente ad uno stato stazionario non è circolare, ma ellittica. Per descrivere in modo più preciso la traiettoria, s'introdusse un secondo numero quantico, associato al momento angolare dell'elettrone e che tiene conto dell'eccentricità della traiettoria; questo secondo numero quantico prende il nome di **numero quantico angolare (numero quantico di momento angolare, l)**.

Facendo passare, inoltre, un fascio di atomi in un campo magnetico esterno ad esso, si notò che il momento angolare dell'elettrone variava la propria direzione; per indicare questa variazione è stato introdotto un terzo numero quantico, che prende il nome di **numero quantico magnetico (m)**.

Osservando meglio le interazioni tra il fascio di elettroni e il campo magnetico esterno, si osservò che questo fascio si separava in due parti; ciò è dovuto al fatto che l'elettrone, comportandosi come una carica elettrica che ruota su se stessa, genera anch'esso un campo magnetico, che può avere verso parallelo o antiparallelo al campo magnetico esterno. Si è dovuto, quindi, introdurre un quarto numero quantico, detto **numero quantico di spin (m_s)**, che tenga conto del verso di rotazione dell'elettrone rispetto al campo magnetico esterno.

Questi quattro numeri quantici sono legati tra loro in base a delle regole, denominate *regole di selezione*:

- n è un numero naturale, quindi può assumere valori positivi, diversi da zero;
- l è legato al valore di n , potendo variare tra 0 e $n - 1$;
- m è legato al valore di l , potendo variare tra $-l$ e $+l$;
- m_s può assumere solamente i valori $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$.

Successivamente, gli studi sulle onde elettromagnetiche compiuti da Planck e da Einstein contribuirono in modo significativo.

Per Planck, infatti, la luce visibile è costituita da *fotoni*, corpuscoli indipendenti di energia, privi di massa e di carica elettrica, a cui sono associate delle onde elettromagnetiche; scoprì, quindi, che la luce si propaga attraverso onde elettromagnetiche, ovvero attraverso un'onda elettrica e un'onda magnetica che si muovono su due piani uno perpendicolare all'altro. L'energia associata ad ogni fotone è espressa tramite la relazione

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

dove ν rappresenta la frequenza dell'onda elettromagnetica (il numero di oscillazioni che l'onda compie nell'unità di tempo) e λ rappresenta la lunghezza d'onda (la distanza tra due creste successive dell'onda elettromagnetica). Combinando questa relazione con la famosa equazione di Einstein $E = mc^2$ otteniamo

$$\frac{hc}{\lambda} = mc^2 \rightarrow \lambda = \frac{h}{mc} \quad (1.5)$$

dove m rappresenta la massa, espressa in quantità di energia, del fotone.

Sulla base di questa relazione, *de Broglie* ebbe la geniale intuizione di ipotizzare che, visto che le onde elettromagnetiche presentano un carattere corpuscolare, anche i corpuscoli possono presentare un comportamento ondulatorio. Ad ogni particella in movimento, dotata di massa m e velocità v , quindi, è possibile associare un'onda elettromagnetica di tipo stazionario (senza dissipazione di energia), la cui lunghezza d'onda è determinata dalla relazione

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.6)$$

Tutto ciò ha portato ad affermare che gli elettroni hanno un duplice comportamento, a seconda della situazione in cui si trovano (**dualismo onda-particella**); si può, infatti, parlare di traiettoria di un fascio di elettroni che percorre una certa distanza nello spazio, ma non si può parlare di traiettoria dell'elettrone intorno all'atomo, in quanto il suo comportamento è più simile a quello di un'onda.

Per questo motivo, diventò sempre più difficile determinare con precisione la posizione e la velocità dell'elettrone che ruota attorno al nucleo. La misura di questa imprecisione è effettuabile tramite il **principio di indeterminazione di Heisenberg**.

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi m} \quad (1.7)$$

In base al principio di Heisenberg, dunque, non è più possibile determinare contemporaneamente con precisione posizione e velocità dell'elettrone; inoltre, a livello atomico, l'elettrone ha un comportamento più ondulatorio che corpuscolare, il che comporta l'impossibilità di determinare una traiettoria.

Poiché la traiettoria era rappresentata da un'orbita, questo concetto non fu più applicabile. Fu così introdotto il concetto di **orbitale**, che rappresenta la probabilità di trovare, all'interno di una regione di spazio, l'elettrone.

In quanto onda, l'elettrone è possibile rappresentarlo tramite una funzione matematica, denominata **funzione d'onda** (ψ), la cui espressione analitica è data dalle soluzioni di una equazione differenziale denominata **equazione di Schrödinger**. Questa equazione, fatta eccezione per sistemi semplici, come per l'atomo di idrogeno, non ha soluzioni esatte; per l'atomo di idrogeno, la sua espressione analitica è

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x, y, z) = 0 \quad (1.8)$$

dove E rappresenta l'energia totale dell'elettrone, mentre V rappresenta il suo potenziale elettrico.

Poiché stiamo trattando una equazione differenziale, la soluzione che si ottiene, ovvero la funzione ψ , è una soluzione generale (o *integrale generale*); in base alle condizioni iniziali imposte, si ottiene una soluzione particolare (o *integrale particolare*), i cui parametri risultano essere quantizzati. Questi parametri prendono il nome di *numeri quantici*, vengono denominati allo stesso modo di quelli noti (n, l, m, m_s), ma non hanno la stessa valenza fisica; inoltre, questi parametri seguono le stesse regole di selezione determinate per i numeri quantici visti in precedenza.

In base ad interpretazioni successive di questa equazione, il quadrato della funzione rappresenta una *densità di probabilità*, ovvero rappresenta in modo proporzionale la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio. Tutto ciò implica che gli orbitali

non abbiano contorni ben definiti.

Sempre grazie all'equazione differenziale applicata all'atomo di idrogeno, si è determinato che l'energia dell'orbitale dipende solamente dal valore che il numero quantico principale assume, mentre la forma e l'orientamento dipende dal valore degli altri tre numeri quantici. Quando $n = 1$, l e m valgono 0, e l'andamento della funzione di onda è rappresentato nella Figura 1.2, ovvero, più si osserva in un punto distante dal nucleo, più si ha scarse probabilità di trovare l'elettrone in quel punto.

Come si può notare dal grafico, la funzione ψ^2 , ovvero la densità di probabilità, è minore

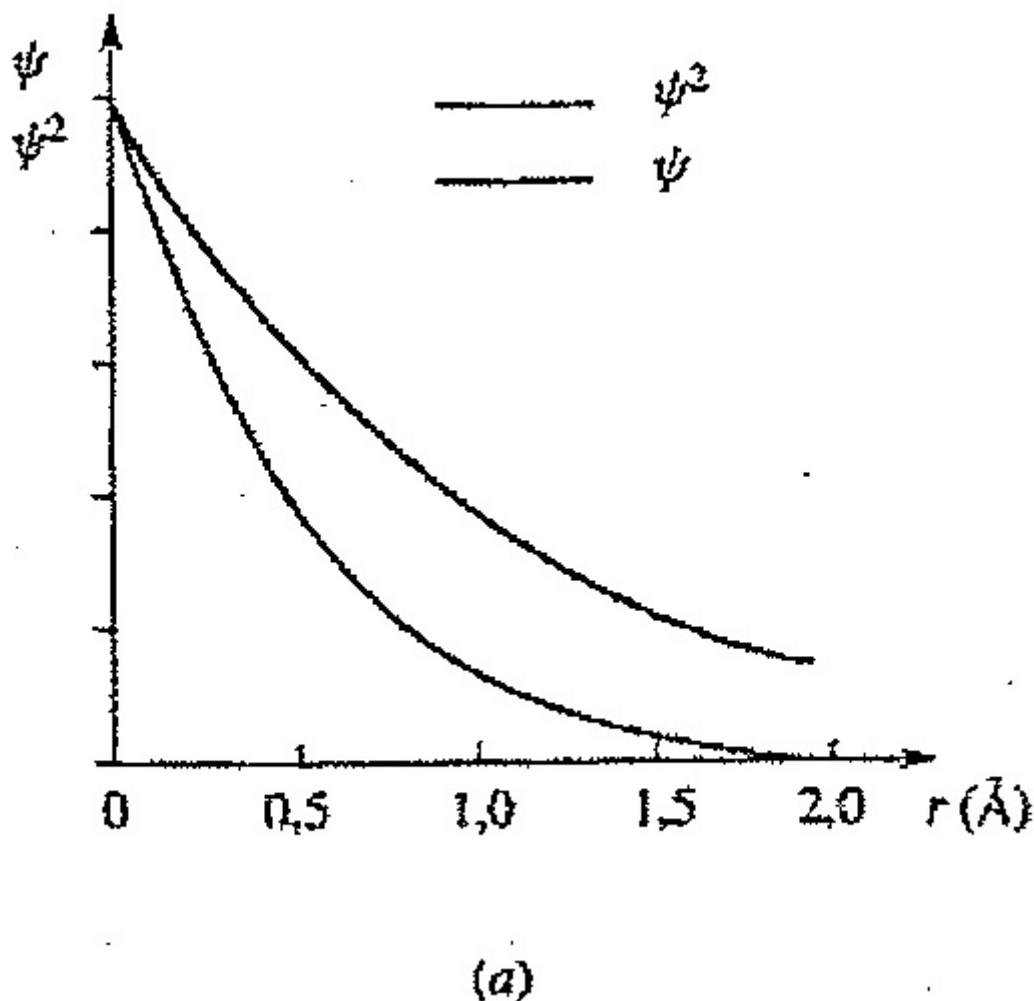
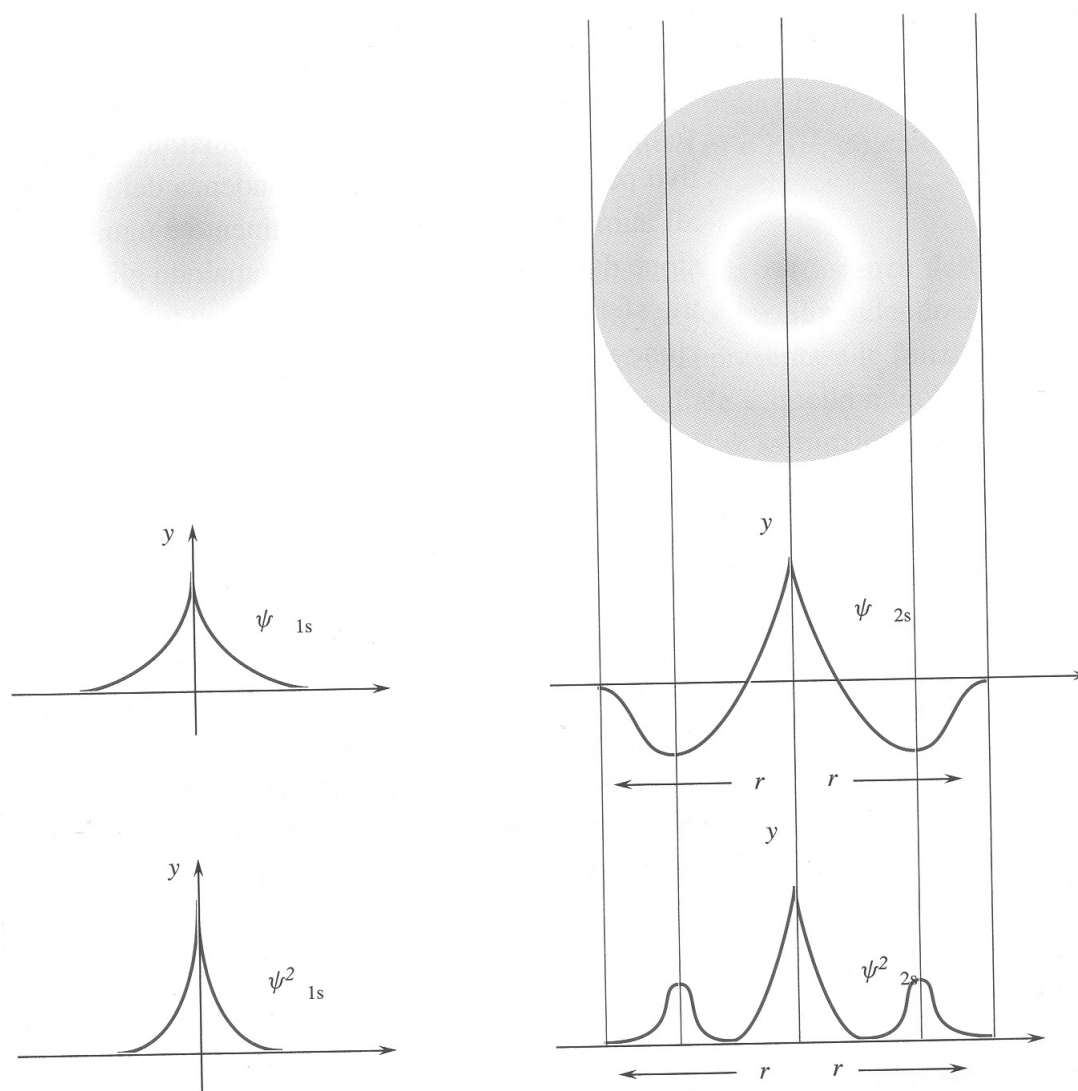


Figura 1.2: Andamento della funzione d'onda per $n = 1$

della funzione d'onda, ciò perché la precisione di questa funzione è del 90%, ovvero nella regione di spazio indicata dalla funzione ci sarà il 90% di possibilità di rintracciare l'elettrone. Una funzione d'onda di quel tipo rappresenta nello spazio una superficie sferica, che corrisponde ad un *orbitale sferico*. Come si vede nella Figura 1.3, anche per $n = 2$, $l = m = 0$, la funzione d'onda rappresenta un andamento di tipo radiale, ovvero viene rappresentata una superficie sferica.

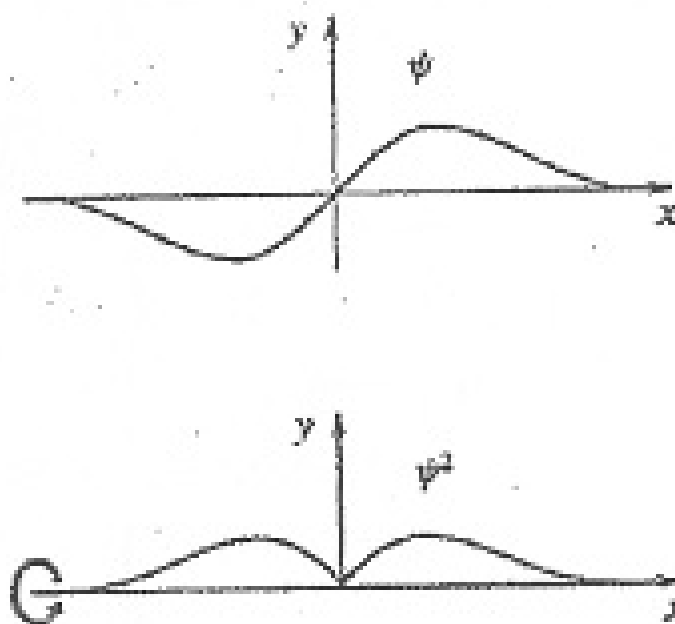
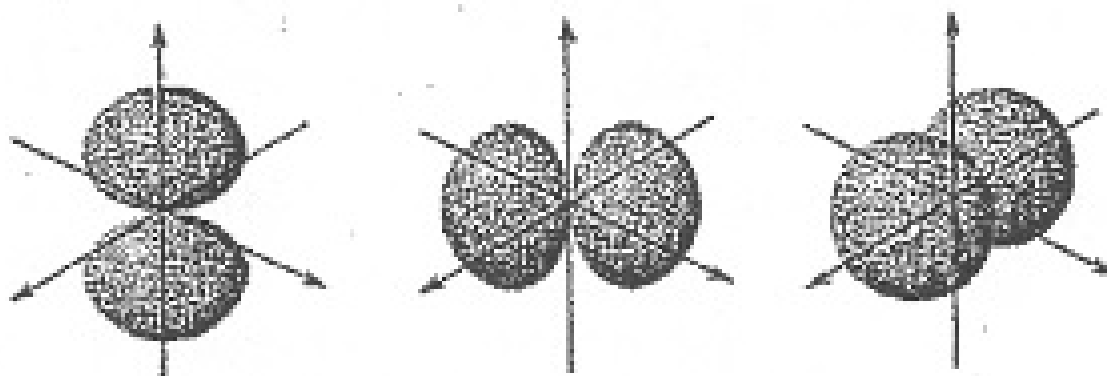
In generale, quando l e m sono uguali a zero, la superficie descritta dalla densità di probabilità, ovvero la forma dell'orbitale, è una sfera il cui raggio è sempre proporzionale al

Figura 1.3: Orbitale s

numero quantico principale. Questi orbitali vengono indicate con la lettera s .

Quando $l=1$, m può assumere tre valori diversi, -1 , 0 e $+1$. In questi casi, il grafico della funzione d'onda è quello della Figura 1.4. L'orbitale rappresentato dalla densità di probabilità è rappresentabile nello spazio attraverso un doppio lobo, con centro nell'origine degli assi e disposto lungo uno dei tre assi cartesiani. Inoltre, poiché sono tre i valori del numero quantico magnetico, saranno tre gli orbitali descritti, uno per ogni asse e quindi uno per ogni valore di m . In generale, quando il numero quantico angolare assume valore pari a uno, la superficie descritta dalla densità di probabilità, ovvero la forma dell'orbitale, è rappresentata da un *doppio lobo* disposto lungo uno dei tre assi cartesiani, la cui dimensione è proporzionale al numero quantico principale. Questi orbitali vengono indicati con la lettera p (Figura 1.5).

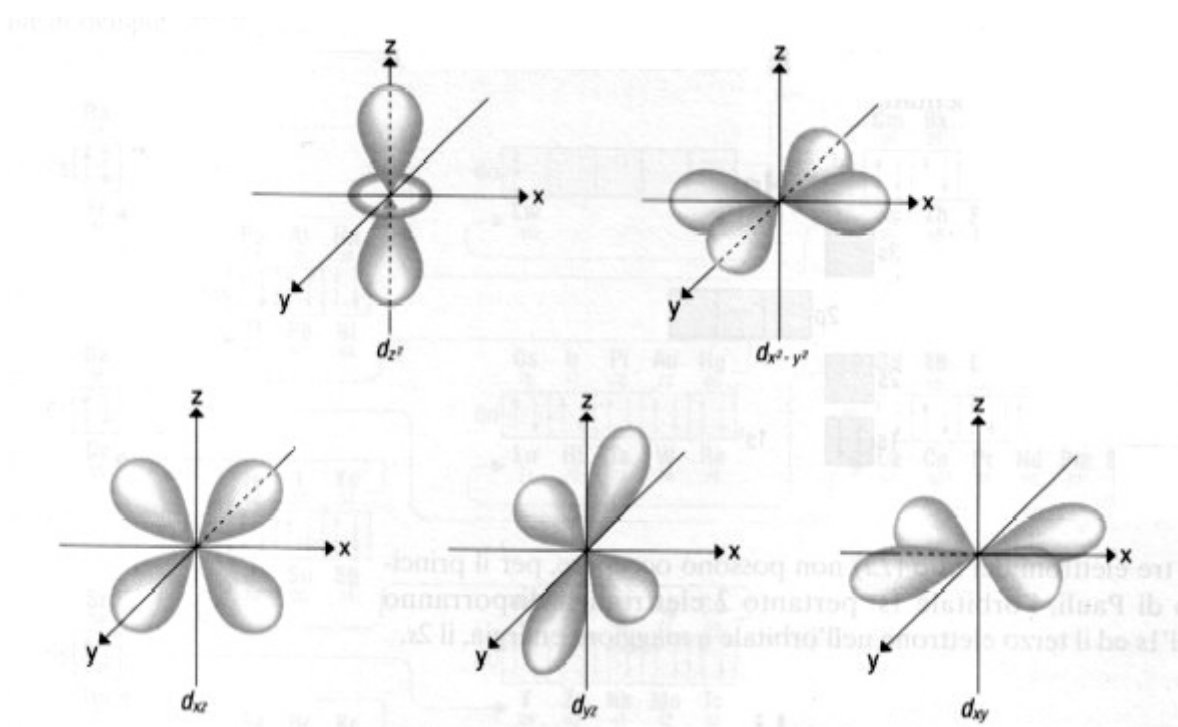
Quando il numero quantico angolare assume valore pari a due, m può assumere cinque valori; per ognuno di questi valori corrisponde un orbitale di forma tridimensionale complessa e di dimensione proporzionale al numero quantico principale. Questi orbitali

Figura 1.4: Andamento della funzione d'onda per $l = 1$ Figura 1.5: Orbitale p

sono indicati con la lettera d (Figura 1.6).

Al crescere del valore assunto dal numero quantico angolare, crescono il numero di orbitali associati (in quanto crescono i valori ammessi per il numero quantico magnetico) e aumenta la loro complessità tridimensionale. Abbiamo così:

<i>Numero quantico angolare</i>	3	4	5	6
<i>Denominazione orbitale</i>	f	g	h	i
<i>Numero orbitali</i>	7	9	11	13

Figura 1.6: Orbitale d

La proporzionalità della dimensione dell'orbitale rispetto al numero quantico principale si indica compattamente nel modo seguente:

Numero quantico principale	Numero quantico angolare	Numero quantico magnetico	Orbitale
1	0	0	$1s$
2	0	0	$2s$
2	1	$[-1, +1]$	$2p$
3	0	0	$3s$
3	1	$[-1, +1]$	$3p$
3	2	$[-2, +2]$	$3d$
...

Dalla tabella possiamo notare che il numero degli orbitali è in relazione al numero quantico principale; questa relazione è che per ogni numero quantico si hanno n^2 orbitali.

Questi orbitali forniscono due informazioni importanti.

La prima riguarda i luoghi in cui sono possibili i *legami chimici*, ovvero dove sono possibili le sovrapposizioni di orbitali. La seconda è la loro energia, ricavabile dall'equazione di Schrödinger che descrive quel dato orbitale; questa energia è dipendente solamente dal valore del numero quantico principale. L'orbitale con valore di energia minore è l'orbitale $1s$.

Nel caso di atomi polielettronici, ovvero di tutti gli altri atomi escluso l'idrogeno, le approssimazioni effettuate sulla risoluzione dell'equazione differenziale di Schrödinger permettono di identificare, anche in questo caso, gli orbitali denominati s , p , d , f , ...; i valori energetici di questi orbitali, però, non dipendono solo dal numero quantico principale, ma

anche dal numero quantico angolare.

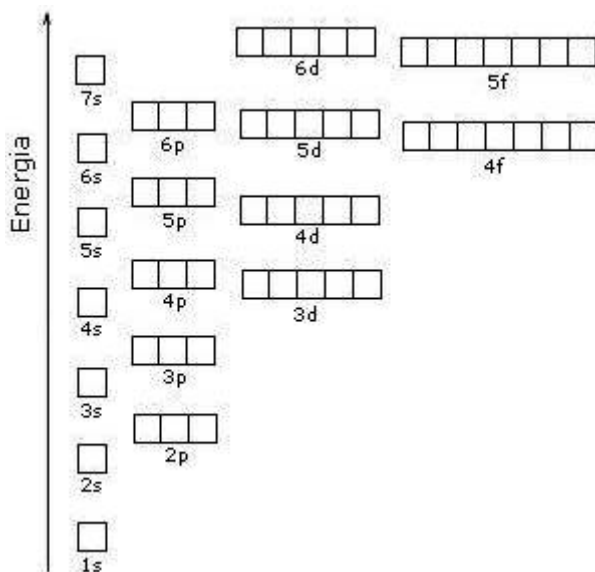


Figura 1.7: Sottolivelli energetici

La scala di energia rappresentata nella Figura 1.7 ci permette di poter poi descrivere la configurazione elettronica degli elementi della tavola periodica in base a delle regole. La prima di queste regole è dovuta al fatto che ogni orbitale contiene due funzioni d'onda, determinate ciascuna da un numero quantico di spin diverso; ciò comporta che ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni, ognuno dei quali non può essere descritto dalla stessa funzione d'onda. Questa regola viene denominata **principio di esclusione di Pauli**.

Le altre regole si racchiudono sotto il nome di **principio della massima molteplicità**, noto anche come *regola di Hund*. Il principio afferma che in presenza di *orbitali degeneri* (*isoenergetici*), gli elettroni tendono a collocarsi sul massimo numero di orbitali possibili, ognuno dei quali avente lo stesso numero di spin. Tenendo conto poi che gli orbitali vengono riempiti in ordine di energia crescente, iniziando da quello di energia più bassa, si può eseguire quel processo noto come **Aufbau**, ovvero la costruzione della configurazione elettronica degli atomi polielettronici a partire dalla configurazione elettronica dell'idrogeno.

Il numero degli elettroni presenti in un orbitale è indicato come apice del nome dell'orbitale.

Esempio 1.2

Descrivi la configurazione elettronica dell'ossigeno ($Z = 8$).

Soluzione: $[\text{O}] = 1s^2 2s^2 p^4 = [\text{He}] 2s^2 p^4$

Esistono però delle eccezioni a queste regole. Alcuni elementi, nella realtà, hanno due orbitali contigui riempiti a metà, in modo da avere una situazione energetica più stabile. Queste eccezioni sono per gli elementi con numeri atomici compresi tra 21 e 30, tra 41 e 48, tra 57 e 71 e tra 89 e 103.

1.3 La mole

Gli atomi, in quanto materia, hanno una massa propria denominata **massa atomica** o **peso atomico** (anche se il concetto è fisicamente diverso, si può accettare questa approssimazione). Anche le molecole, in quanto formate da atomi, hanno una propria massa, denominata **massa molecolare** o **peso molecolare** (detto anche **peso formula**, in quanto la formula molecolare corrisponde alla molecola).

Le unità di misura più usate per misurare la massa atomica sono l'**unità di massa atomica** (indicati come una o u) e il **Dalton** (Da), che si equivalgono. Una unità di massa atomica è pari a $\frac{1}{12}$ della massa di un atomo di carbonio-12, ovvero $1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Esempio 1.3

$$PA(\text{O}) = 15,9994 \text{ u} \approx 16 \text{ u}$$

$$PM(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot PA(\text{H}) + PA(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ u}$$

$$PM(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot PA(\text{H}) + PA(\text{S}) + 4 \cdot PA(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 96 \text{ u}$$

Poiché è praticamente impossibile pesare una quantità così piccola usando una normale bilancia, viene utilizzata durante gli esperimenti in laboratorio una unità di misura che rappresenti quantità molto grandi di sostanza. Questa unità di misura, facente parte del Sistema Internazionale, è la **mole** (mol).

La mole è definita come la quantità di sostanza che contiene un numero di entità elementari del tipo specificato (che siano atomi, molecole, ioni o altre particelle) pari al numero di atomi presenti in 0,012 kg di carbonio-12. Questo numero di entità elementari è denominato numero di Avogadro (\mathcal{N}) e vale $6,022\,1420 \cdot 10^{23}$.

Conoscendo la quantità in grammi di una sostanza e il suo peso molecolare è possibile determinare il numero di moli tramite la formula

$$n = \frac{q_g}{PM} \quad (1.9)$$

Esercizio 1.1

Quante sono le moli contenute in 1 g di acqua (H_2O)? E il numero di molecole?

Soluzione:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{q_g(\text{H}_2\text{O})}{PM(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,055 \text{ mol}$$

$$\text{Numero molecole: } n \cdot \mathcal{N} = 0,555 \cdot \mathcal{N}$$

Esercizio 1.2

A quanti grammi corrispondono 10^9 atomi di oro (Au)?

Soluzione:

$$q_g(\text{Au}) = \frac{n(\text{Au}) \cdot PA(\text{Au})}{\mathcal{N}} = \frac{10^9 \cdot 199 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Esercizio 1.3

Quante sono le moli contenute in 25 g di acqua (H_2O)? E il numero di molecole?

Soluzione:

$$n(H_2O) = \frac{q_g(H_2O)}{PM(H_2O)} = \frac{25 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 1,39 \text{ mol}$$

$$\text{Numero molecole: } n \cdot \mathcal{N} = 1,39 \cdot \mathcal{N}$$

Capitolo 2

Nomenclatura

I composti esistenti in natura vengono classificati in base alla loro presenza negli organismi viventi e alla possibilità di sintetizzarli in laboratorio. Questa classificazione divide i composti in *organici* e *inorganici*.

I **composti organici** sono tutti i composti del carbonio presenti negli organismi viventi e non sintetizzabili, tranne il *monossido di carbonio*, il *diossido di carbonio*, i *carbonati*, l'*acido cianidrico*, i *cianuri* e i *carburi*; questi composti organici sono formati da catene carboniose, a cui sono legati atomi di idrogeno, di ossigeno o di altri elementi. Sono composti organici gli **idrocarburi** (C_xH_y), gli **alcoli**, gli **eteri**, le **aldeidi**, i **chetoni**, gli **acidi carbossilici**, gli **esteri** ($C_xH_yO_z$), le **ammidi** ($C_xH_yN_z$), ecc. . . .

La reazione più importante della maggior parte dei composti organici è quella di *combustione*, ovvero la reazione del composto organico con l'ossigeno molecolare, per formare anidride carbonica e acqua.

I **composti inorganici** sono i rimanenti composti in natura sintetizzabili anche in laboratorio, compresi i composti del carbonio esclusi in precedenza. I composti inorganici sono quelli che studieremo ora.

Questa classificazione non è più valida, poiché si è scoperto che gli organismi viventi sintetizzano anche sostanze inorganiche e che i composti organici sono sintetizzabili anche in laboratorio.

I composti si classificano in base al numero di elementi con cui sono formati. Se sono formati da due elementi si dicono *composti binari*; se sono formati da tre elementi si dicono *composti ternari*.

Tra i composti binari ricordiamo gli **ossidi**, composti che tutti gli elementi, tranne il fluoro, creano con l'ossigeno. Gli ossidi si suddividono in *ossidi basici* e *ossidi acidi*.

I composti ternari sono quelli formati da tre elementi diversi. Tra i composti ternari studiamo gli *idrossidi* e gli *ossiacidi*.

2.1 Numero di ossidazione

Il concetto di elettronegatività è legato ad un altro concetto importante nella chimica, che serve a descrivere in modo semplice alcuni aspetti del comportamento chimico: il numero di ossidazione.

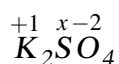
Si definisce **numero di ossidazione** la carica formale (o reale) che si può assegnare ad

un atomo di una molecola, se per ogni legame presente in quella molecola gli elettroni di legame vengono attribuiti all'atomo più elettronegativo. Nel caso di valori uguali di elettronegatività, gli elettroni vengono ugualmente ripartiti tra di essi.

Per l'attribuzione di questi numeri di ossidazione, bisogna seguire delle regole:

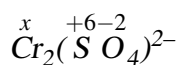
1. in una molecola neutra, la somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi che vi compaiono dev'essere uguale a zero;
2. in uno ione, sia esso molecolare (costituito da più di un atomo) o monoatomico, la somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi deve essere uguale alla carica elettrica dello ione;
3. gli elementi allo stato elementare (siano essi in forma atomica o molecolare) hanno numero di ossidazione pari a zero;
4. gli elementi del primo gruppo principale hanno numero di ossidazione +1, quelli del secondo gruppo principale hanno numero di ossidazione +2;
5. l'idrogeno presenta numero di ossidazione +1 in tutti i suoi composti, tranne che negli idruri metallici (composti tra l'idrogeno e un metallo alcalino o alcalino-terroso), in cui ha numero di ossidazione -1;
6. l'ossigeno presenta numero di ossidazione -2 in tutti i composti, tranne che nei *superossidi* (composti tra l'ossigeno molecolare e un metallo alcalino), in cui ha numero di ossidazione $-\frac{1}{2}$, nei *perossidi*, in cui ha numero di ossidazione -1, e nel *fluoruro di ossigeno*, in cui ha numero di ossidazione +2;
7. gli alogeni (fluoro, cloro, bromo, iodio) hanno sempre numero di ossidazione -1.

Esempio 2.1



Il numero di ossidazione dello zolfo è $x = -1 \cdot 2 + 2 \cdot 4 = -6$.

Esempio 2.2



Il numero di ossidazione del cromo è $x = \frac{2 \cdot 3}{2} = 3$.

Esempio 2.3



Il numero di ossidazione dell'azoto è $x = -1 + 6 = 5$.

Esempio 2.4



Il numero di ossidazione del carbonio è $x = \frac{-1 \cdot 8}{3} = -\frac{8}{3}$. Questo rappresenta un valore medio; nella realtà, poiché è una molecola organica (propano), gli atomi di carbonio intervengono in modi diversi.

2.2 Metalli e non metalli

I vari elementi si classificano ulteriormente in base al proprio valore di *elettronegatività*¹: se la sostanza ha un valore di elettronegatività molto basso, si parla di **metallo**; se il valore dell'elettronegatività è molto alto, si parla di **non metallo**. Per valori intermedi di elettronegatività, la sostanza si definisce **semimetallo** o **metalloide**.

I metalli sono presenti in natura sempre come molecole monoatomiche; a temperatura ambiente sono tutti solidi, possiedono una lucentezza caratteristica e sono buoni conduttori di corrente elettrica e di calore. Inoltre tendono ad allontanare o perdere gli elettroni di valenza, formando così *ioni positivi* (*cationi*).

I non metalli sono presenti in natura sia come molecole monoatomiche che poliatomiche; a temperatura ambiente possono essere solidi, liquidi o gassosi, non hanno una lucentezza propria, non conducono né calore né corrente elettrica e, al contrario dei metalli, non sono né duttili (non possono essere ridotti in fili) né malleabili (non possono essere ridotti in lamine). Inoltre tendono ad avvicinare o acquistare gli elettroni di valenza, formando *ioni negativi* (*anioni*).

Il nome dei cationi è formato dalla parola *ione* e dal nome del metallo, nel caso di un unico numero di ossidazione; nel caso di più stati di ossidazione, il nome è formato dalla parola *ione*, seguito dal nome del metallo avente per suffisso la desinenza *-oso* per lo stato più basso e *-ico* per lo stato più alto. Il nome degli anioni è formato dalla parola *ione* e dal nome del non metallo, seguito dalla desinenza *-uro*.

Inoltre, alcuni elementi non metallici legati all'idrogeno formano cationi poliatomici con carica elettrica 1+; il nome di questi si ottiene aggiungendo il suffisso *-onio* dopo il nome dell'elemento.

Infine, se elementi metallici o non metallici si legano all'ossigeno, possono formare cationi poliatomici, il cui nome si ottiene aggiungendo il suffisso *-ile* al nome dell'elemento (Tabella 2.1).

Na^+	Ione sodio
Al^{3+}	Ione alluminio
Fe^{2+}	Ione ferroso
Fe^{3+}	Ione ferrico
Sn^{2+}	Ione stannoso
Sn^{4+}	Ione stannico
Cl^-	Ione cloruro
S^{2-}	Ione solfuro
NH_4^+	Ione ammonio
PH_4^+	Ione fosfonio
VO_2^+	Ione vanadile
UO_2^{2+}	Ione uranile

Tabella 2.1: Esempio di tabella degli ioni

¹Vedi Capitolo 3.4

2.3 Composti dei metalli

Gli **ossidi basici** sono elementi formati dall'ossigeno e da un metallo.

La loro formula si ottiene scrivendo prima il simbolo del metallo e poi quello dell'ossigeno, secondo la regola per cui si scrivono gli elementi in ordine di elettronegatività crescente. Per ogni simbolo è indicato in pedice il rapporto relativo degli atomi costituenti, numero che coincide con il valore in assoluto del numero di ossidazione dell'altro elemento.

Il nome comune di questi elementi è dato dalle parole *ossido di*, seguito dal nome del metallo (se ha un solo numero di ossidazione), oppure seguito dal nome del metallo e dal suffisso *-oso* o *-ico* a seconda del numero di ossidazione. La nomenclatura ufficiale tende ad indicare il numero di atomi del metallo e dell'ossigeno presenti nella formula (Tabella 2.2).

Formula	Nome comune	Nome ufficiale
Li_2O	Ossido di litio	Ossido di dilitio
Na_2O	Ossido di sodio	Ossido di disodio
MgO	Ossido di magnesio	(Mon)ossido di magnesio
FeO	Ossido ferroso	Ossido di ferro
Fe_2O_3	Ossido ferrico	Triossido di diferro

Tabella 2.2: Esempio di ossidi basici

Gli **idrossidi** sono composti formati da ossigeno, idrogeno e un metallo; si ottengono dalla reazione tra un ossido basico e l'acqua.

La formula di questi composti si ottiene ponendo prima il simbolo del metallo, poi quello dell'ossigeno e infine quello dell'idrogeno; il rapporto tra l'ossigeno e l'idrogeno è sempre 1:1.

Il nome comune degli idrossidi si ottiene antepoendo la parola *idrossido* al nome del metallo che, se ha più stati di ossidazione, sarà seguito dai suffissi *-oso* e *-ico*. Il nome ufficiale è dato dalla parola *idrossido*, preceduto dal numero di gruppi idrossido ($-\text{OH}$) presenti nella formula, seguito dal numero di atomi del metallo (Tabella 2.3).

Gli idrossidi si dissociano a contatto con l'acqua generando cationi e **ioni idrossido** (OH^-).

Reazione di formazione	Nome comune	Nome ufficiale
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	Idrossido di calcio	Diidrossido di calcio
$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{LiOH}$	Idrossido di litio	Monossido di litio
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3$	Idrossido di alluminio	Triidrossido di alluminio
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CuOH}$	Idrossido rameoso	Idrossido di rame
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	Idrossido rameico	Diidrossido di rame

Tabella 2.3: Esempio di idrossidi

2.4 Composti dei non metalli

Gli **ossidi acidi** (detti anche **anidridi**) sono elementi formati dall'ossigeno e da un non metallo.

La loro formula si ottiene scrivendo prima il simbolo del non metallo e poi quello dell'ossigeno. Per ogni simbolo è indicato in pedice il rapporto relativo degli atomi costituenti, numero che coincide con il valore in assoluto del numero di ossidazione dell'altro elemento.

Il nome comune di questi elementi è dato dalle parole *anidride*, seguito dal nome del non metallo (se ha un solo numero di ossidazione), oppure seguito dal nome del metallo, preceduto e seguito dai prefissi *ipo-* e *per-* e dai suffissi *-oso* e *-ico* a seconda del numero di ossidazione.

La nomenclatura ufficiale tende ad indicare il numero di atomi del non metallo e dell'ossigeno presenti nella formula (Tabella 2.4).

Formula	Nome comune	Nome ufficiale
CO ₂	Anidride carbonica	Diossido di carbonio
CO	Ossido di carbonio	Monossido di carbonio
SO ₂	Anidride solforosa	Diossido di zolfo
SO ₃	Anidride solforica	Triossido di zolfo
Cl ₂ O	Anidride ipoclorosa	Ossido di dicloro
Cl ₂ O ₃	Anidride clorosa	Triossido di dicloro
Cl ₂ O ₅	Anidride clorica	Pentaossido di dicloro
Cl ₂ O ₇	Anidride perclorica	Eptaossido di dicloro

Tabella 2.4: Esempio di ossidi acidi

Gli **ossiacidi** sono composti formati da ossigeno, idrogeno e un non metallo; formalmente si ottengono dalla reazione tra un ossido acido e l'acqua.

La formula di questi composti si ottiene ponendo prima il simbolo dell'idrogeno, poi quello del non metallo e infine quello dell'ossigeno.

Il nome comune degli ossiacidi si ottiene antepoendo la parola *acido* al nome del non metallo che, se ha più stati di ossidazione, sarà seguito dai suffissi *-oso* e *-ico* e preceduto dai prefissi *ipo-* e *per-*. Il nome ufficiale è dato dalla parola *acido* seguito dal numero di atomi di ossigeno presenti nella formula, dalla parola *osso* e dal nome e dal numero di atomi del non metallo, con l'aggiunta dei relativi suffissi (Tabella 2.5).

Gli ossiacidi si dissociano a contatto con l'acqua generando anioni e **ioni idrogeno** (H⁺). Il nome degli anioni derivanti dagli ossiacidi corrisponde al nome del non metallo a cui, al posto del suffisso *-ico* si mette il suffisso *-ato* e al posto del suffisso *-oso* si mette il suffisso *-ito*.

2.5 Composti anfoteri

Esistono alcuni elementi, come i metalli di transizione, che hanno un comportamento misto nei confronti dell'ossigeno: a seconda del loro numero di ossidazione, possono avere comportamento chimico basico, acido oppure *anfotero* (comportamento sia acido

Reazione di formazione	Nome comune	Nome ufficiale
$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HClO}$	Acido ipoclorico	Acido monoossoclorico
$\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HClO}_2$	Acido clorico	Acido diossoclorico
$\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HClO}_3$	Acido clorico	Acido triossoclorico
$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HClO}_4$	Acido perclorico	Acido tetraossoclorico
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	Acido solforoso	Acido triossosolforico
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	Acido solforico	Acido tetraossosolforico

Tabella 2.5: Esempio di ossiacidi

che basico). Questi elementi, quindi, possono formare ossidi acidi, ossidi basici oppure **ossidi anfoteri** (Tabella 2.6).

Formula	Nome comune	Nome ufficiale	Comportamento
MnO	Ossido manganoso	Monossido di manganese	Basico
Mn ₂ O ₃	Ossido manganico	Triossido di dimanganese	Basico
MnO ₂		Diossido di manganese	Anfotero
MnO ₃	Anidride manganica	Triossido di manganese	Acido
Mn ₂ O ₇	Anidride permanganica	Eptaossido di dimanganese	Acido

Tabella 2.6: Esempio di ossidi anfoteri

2.6 Composti particolari dell'idrogeno

Un altro gruppo di composti binari importante è quello rappresentato dagli idracidi. Gli **idracidi** sono composti formati dall'idrogeno e da un elemento molto elettronegativo, in genere gli *alogeni*, lo *ione cianuro* (CN⁻) e alcuni elementi del gruppo dell'ossigeno. La loro formula si ottiene ponendo prima il simbolo dell'idrogeno poi il simbolo dell'elemento più elettronegativo.

Il loro nome comune è dato dalla parola *acido* seguito dal nome dell'elemento con il suffisso *-idrico*; il nome ufficiale, invece, è dato dal nome dell'elemento con la desinenza *-uro* seguito dalle parole *di idrogeno* (Tabella 2.7).

Il comportamento chimico degli idracidi con l'acqua è molto simile a quello degli ossiacidi, in quanto si dissociano generando ioni idrogeno e anioni, il cui nome è il nome dell'elemento seguito dal suffisso *-uro*.

Oltre che con elementi più elettronegativi, l'idrogeno si lega anche con i non metalli del quarto e quinto gruppo principale, formando composti con caratteristiche diverse da quelle degli idracidi (Tabella 2.8).

2.7 Sali

Dalla reazione tra un acido e un idrossido (reazione che non è di ossido-riduzione), si ottiene un sale e molecole di acqua. Questa reazione è detta *reazione di neutralizzazione*.

<i>Formula</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Nome ufficiale</i>
HCl	Acido cloridrico	Cloruro di idrogeno
HF	Acido fluoridrico	Fluoruro di idrogeno
HBr	Acido bromidrico	Bromuro di idrogeno
HI	Acido iodidrico	Ioduro di idrogeno
H ₂ S	Acido solfidrico	Solfuro di idrogeno
H ₂ Se	Acido selenidrico	Seleniuro di idrogeno
HCN	Acido cianidrico	Cianuro di idrogeno

Tabella 2.7: Esempio di idracidi

<i>Formula</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Nome ufficiale</i>
$\begin{smallmatrix} -3+1 \\ \text{N} \text{H}_3 \end{smallmatrix}$	Ammoniaca	Triidruro di azoto
$\begin{smallmatrix} -4+1 \\ \text{Si} \text{H}_4 \end{smallmatrix}$	Silano	Tetraidruro di silicio
$\begin{smallmatrix} -3+1 \\ \text{P} \text{H}_3 \end{smallmatrix}$	Fosfina	Triidruro di fosforo
$\begin{smallmatrix} -3+1 \\ \text{As} \text{H}_3 \end{smallmatrix}$	Arsina	Triidruro di arsenico

Tabella 2.8: Composti particolari dell'idrogeno

I **sali**, formalmente, derivano dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno degli acidi con cationi metallici provenienti dagli idrossidi.

La formula si ottiene ponendo prima il catione e poi l'anione, mentre il nome comune si ottiene nominando prima la parte non metallica, con gli stessi prefissi e suffissi degli ossiacidi, e poi la parte metallica, con i suffissi degli idrossidi (Tabella 2.9).

Se non vengono sostituiti tutti gli atomi di idrogeno di un ossiacido si ottengono i **sali acidi** (Tabella 2.10), mentre se non vengono sostituiti tutti i gruppi ossidrilici (OH-) di un idrossido da anioni si ottengono i **sali basici** (Tabella 2.11).

<i>Reazione di neutralizzazione</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Nome ufficiale</i>
$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	Cloruro di sodio	Cloruro di sodio
$\text{HNO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Nitrato di potassio	Triossonitrato di potassio
$\text{HCl} + \text{CuOH} \longrightarrow \text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$	Cloruro rameoso	Cloruro di rame
$2 \text{HCl} + \text{Cu(OH)}_2 \longrightarrow \text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Cloruro rameico	Cloruro di dirame
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Carbonato di sodio	Triossocarbonato di disodio
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Solfito di sodio	Triossosolfato di disodio

Tabella 2.9: Esempio di sali

<i>Reazione di neutralizzazione</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Nome ufficiale</i>
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Carbonato acido di sodio (Bicarbonato di sodio)	Idrogenocarbonato di sodio
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Solfito acido di sodio (Bisolfito di sodio)	Idrogenosolfito di sodio
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Fosfato diacido di sodio	Diidrogenofosfato di sodio
$\text{H}_2\text{PO}_4 + 2 \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Fosfato monoacido di potassio	Idrogenofosfato di dipotassio

Tabella 2.10: Esempio di sali acidi

<i>Formula</i>	<i>Nome comune</i>	<i>Nome ufficiale</i>
MgFOH	Fluoruro monobasico di magnesio	Idrossofluoruro di magnesio
FeCl(OH)_2	Cloruro dibasico ferroso	Diidrossocloruro di ferro

Tabella 2.11: Esempio di sali basici

Capitolo 3

Gli stati di aggregazione della materia

Le diverse entità che compongono la materia, ovvero atomi, molecole, sostanze, ecc. . . , si presentano, macroscopicamente, in diversi stati di aggregazione.

Per **stato di aggregazione** s'intende l'aspetto fisico in cui si presenta la materia, aspetto determinato dall'organizzazione interna delle entità. Gli stati di aggregazione principali sono tre: lo *stato solido*, lo *stato liquido* e lo *stato gassoso*. Ogni sostanza può esistere in ognuno di questi tre stati; lo stato di una sostanza in un dato momento, però, è determinato dalle condizioni ambientali (temperatura, pressione, ...).

Ciascuno dei tre stati di aggregazione può essere vista come una fase. Una **fase** è una regione di un sistema delimitata da superfici chiaramente identificabili; poiché ogni sostanza che si trova in uno stato di aggregazione preciso non ha superfici di separazione interne, si può parlare di *fase solida*, *fase liquida* e *fase gassosa*.

Il passaggio di una sostanza da uno stato di aggregazione ad un altro comporta un'alterazione del contenuto energetico della sostanza, ovvero comporta l'assorbimento o l'emissione di calore da parte della materia; questa variazione di calore è determinata attraverso la temperatura. La temperatura che determina il passaggio da uno stato all'altro è stata determinata per ogni sostanza.

Le temperature dei cambiamenti di stato di alcune particolari sostanze, come ad esempio l'acqua, sono state utilizzate in principio come punti di riferimento per le prime scale termometriche usate.

Ogni stato di aggregazione, come abbiamo detto, è caratterizzato da una diversa organizzazione interna delle particelle che costituiscono la sostanza.

Per quanto riguarda lo stato solido, le particelle che costituiscono la sostanza sono vincolate in modo stabile tra loro da forze interne molto forti; in questo caso, le entità costituenti occuperanno, all'interno della struttura della sostanza, posizioni precise. Inoltre, sono impossibili i moti relativi delle particelle. Una sostanza che si trova allo stato solido, quindi, avrà una forma propria e un volume proprio.

Fornendo energia alla sostanza, le particelle costituenti tenderanno a vibrare, perdendo quella struttura rigida propria dello stato solido. Tra le entità esistono ancora dei legami, ma sono meno forti di quelli presenti nello stato solido. Questo è il caso dello stato liquido. Una sostanza che si trova allo stato liquido non ha una forma propria, ma ha un volume proprio.

Infine, se si fornisce altra energia a una sostanza allo stato liquido, le interazioni presenti tra le entità svaniscono del tutto: non esiste più, quindi una struttura ordinata e le particel-

le sono libere di muoversi l'una rispetto all'altra in qualsiasi direzione. Questo è il caso dello stato gassoso. Una sostanza allo stato gassoso non ha né volume né forma propria. Le temperature dei passaggi di stato di ogni sostanza indicano, quindi, qualitativamente, la quantità di energia da fornire al sistema per far muovere le particelle e rompere i legami.

3.1 Lo stato solido

Come abbiamo detto, lo stato di aggregazione solido ha come caratteristica una struttura molto ordinata, ovvero le particelle che compongono la sostanza sono disposte secondo uno schema geometrico preciso. Questo schema geometrico viene detto **reticolo cristallino** e le posizioni occupate dalle particelle vengono chiamate **nodi**. Esistono però dei solidi in cui non si può determinare una struttura cristallina e le particelle che lo formano sono legati in modo asimmetrico; questi solidi prendono il nome di **solidi amorfi**. Quasi tutte le sostanze possono trovarsi anche nello stato amorfo, a seconda delle condizioni esterne. Un esempio è quello del biossido di silicio: a seconda della temperatura e della pressione esterna, la sostanza è il componente del quarzo (struttura cristallina) o del vetro (sostanza amorfa), come mostrato nella Figura 3.1. I solidi cristallini e i solidi

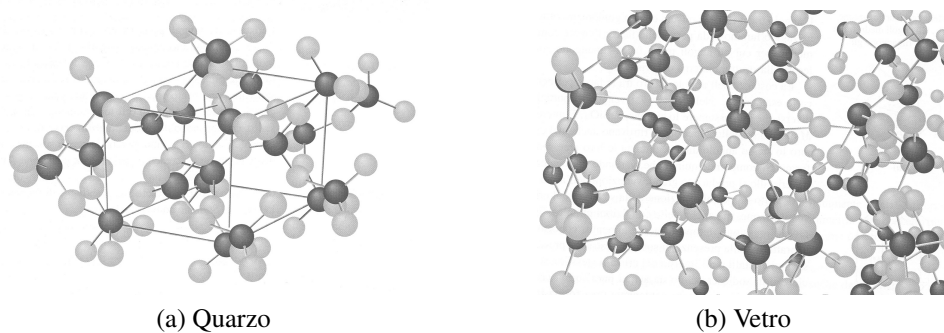


Figura 3.1: Esempio di una sostanza con comportamento ambiguo (SiO_2)

amorfi hanno diverse temperature di fusione e diverse caratteristiche fisiche.

I solidi cristallini si possono classificare in base alle interazioni presenti tra le particelle componenti in:

- solidi metallici;
- solidi ionici;
- solidi molecolari;
- solidi covalenti.

3.1.1 Solidi metallici

I **solidi metallici** sono chiamati così perché sono caratterizzati da interazioni metalliche tra le entità che li compongono. Queste interazioni fanno in modo che i solidi metallici siano buoni conduttori di energia elettrica. Vediamo ora in dettaglio perché.

Le interazioni metalliche, denominate anche **legami metallici**, avvengono tra elementi

che hanno bassi valori per l'energia di ionizzazione, per l'affinità elettronica e per l'elettronegatività; questo legame, in pratica, si presenta solo tra gli elementi per primo e del secondo gruppo principale, i metalli di transizione e i metalli del blocco *p*. Questi valori molto bassi fanno sì che gli elettroni posizionati sugli orbitali elettronici più esterni siano poco attratti dal nucleo e tendano a separarsi da esso, muovendosi per tutto il solido.

Il fatto che nei nodi del reticolo cristallino vi siano gli ioni positivi del metallo fa sì che il movimento degli elettroni esterni, detti appunto *delocalizzati*, tenga insieme il solido. Questi elettroni delocalizzati formano la cosiddetta **nube elettronica**. Il legame metallico, pur essendo uno dei legami forti (ovvero uno dei legami intramolecolari) ha un valore energetico più basso di quello covalente (Figura 3.2). Altra caratteristica dei solidi

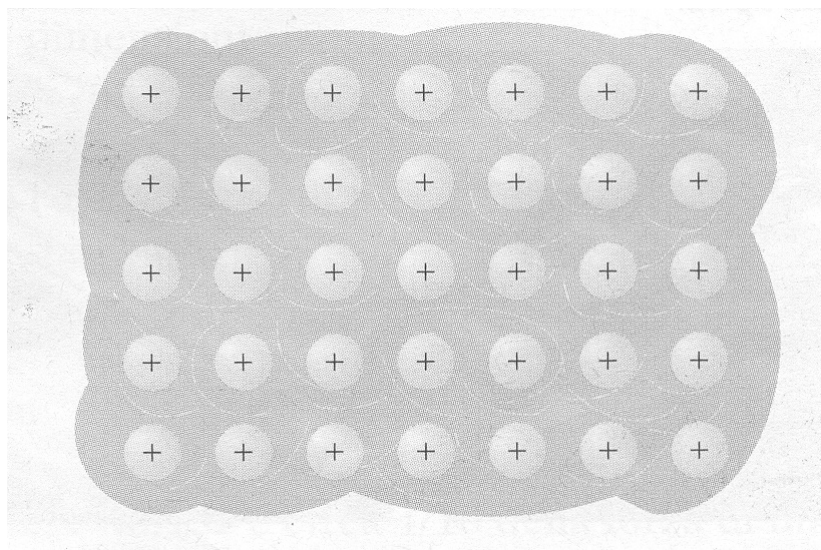


Figura 3.2: Solidi metallici

metallici è l'ampio intervallo di valori per la temperatura di fusione.

3.1.2 Solidi ionici

I **solidi ionici**, denominati così perché caratterizzati da interazioni ioniche tra le entità costituenti, hanno nei nodi del reticolo cristallino gli ioni, in modo tale che ogni ione positivo è circondato da ioni negativi e viceversa (Figura 3.3). Nei solidi ionici sono presenti due tipi di forze: di tipo coulombiano, dovute alle cariche elettriche, e di tipo elettronico, dovute alla sovrapposizione dei gusci elettronici. Questa combinazione di forze attrattive e repulsive fanno sì che il legame intermolecolare ionico sia molto forte, più forte del legame metallico e del legame covalente. Il valore energetico che tiene conto di tutti i fattori repulsivi e attrattivi prende il nome di **energia molecolare di Madelung**.

Caratteristiche dei solidi ionici sono i loro valori elevati per la temperatura di fusione e il fatto che non conducono energia elettrica; solo allo stato fuso, i solidi ionici diventano buoni conduttori elettrici

3.1.3 Solidi covalenti

I **solidi covalenti** sono solidi in cui le entità costituenti sono legate tra di loro da legami covalenti, in modo che non si possano distinguere l'una dall'altra, formando quindi

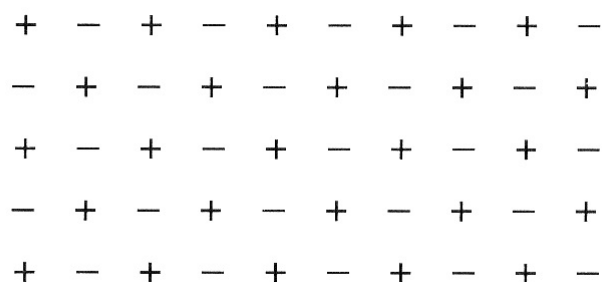


Figura 3.3: Solidi ionici

un'unica struttura. La formula chimica che rappresenta il solido rappresenta anche una sola delle entità costituenti, quindi gli indici che appaiono sono i rapporti più piccoli con cui sono presenti nel solido le varie entità.

Esempi di solidi covalenti sono il diamante e la grafite, due **forme allotropiche** del carbonio solido (Figura 3.4), ovvero due forme diverse di presentarsi della stessa sostanza solida. Il diamante ha una struttura cristallina cubica e i legami covalenti si formano tramite sovrapposizione di orbitali ibridi sp^3 , mentre la grafite ha una struttura bidimensionale, a strati, in cui gli atomi di carbonio sono legati tra di loro mediante sovrapposizione di orbitali ibridi sp^2 ; la caratteristica della grafite è che gli elettroni spaiati presenti nell'orbitale p non ibridato si mettono in comune lungo tutto il piano, formando una nube elettronica sopra e sotto il piano, che permette di legare insieme i vari piani del solido. I

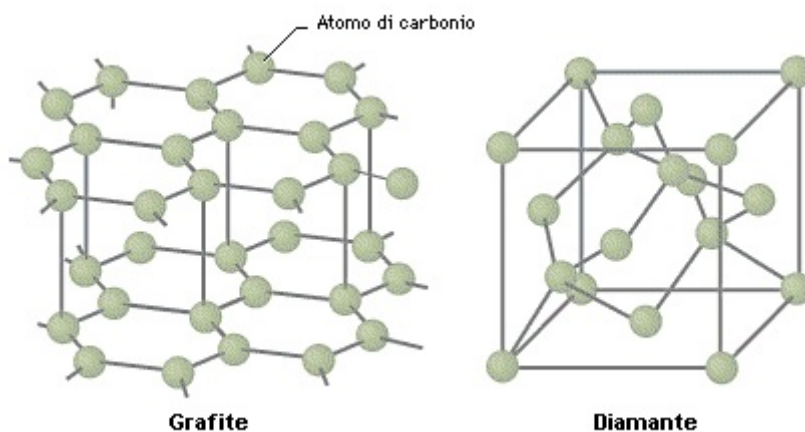


Figura 3.4: Forme allotropiche del carbonio

solidi covalenti hanno valori di temperatura di fusione elevati (maggiori dei 2000°C) e, in generale, non conducono energia elettrica; esistono alcune eccezioni per la conduzione elettrica, ovvero esistono alcuni solidi che si comportano da semiconduttori (ovvero è necessario fornire una forte quantità di energia per permettere la conduzione).

3.1.4 Solidi molecolari

I **solidi molecolari** sono solidi in cui le entità costituenti sono molecole; queste molecole, poste nei nodi del reticolo cristallino, sono tenute insieme da particolari **forze intermolecolari**.

Esistono diversi tipi di forze intermolecolari: forze di attrazione dipolo-dipolo, legami a idrogeno, forze di Van der Waals.

Le **interazioni dipolo-dipolo** si esercitano principalmente tra molecole polari; tra la parte positiva di una molecola e la parte negativa di un'altra si crea una forza di attrazione elettrostatica molto forte, anche se molto debole rispetto ad un legame molecolare covalente (Figura 3.5).

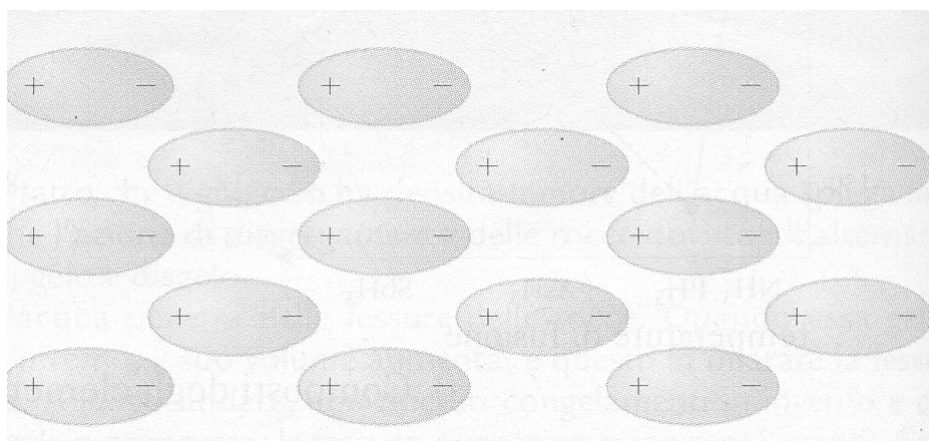


Figura 3.5: Forze di attrazione dipolo-dipolo

Il **legame a idrogeno** avviene tra un atomo d'idrogeno di una molecola e un atomo più elettronegativo e di piccole dimensioni di un'altra molecola, in genere azoto, fluoro e ossigeno (Figura 3.6). Il legame a idrogeno ha una caratteristica peculiare: i solidi che ne risentono hanno temperature di fusione più elevate rispetto agli altri solidi molecolari.

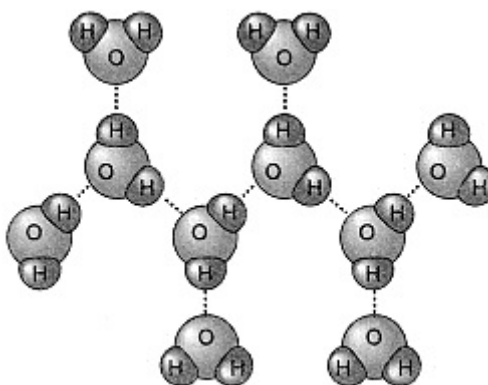


Figura 3.6: Legami a idrogeno

Le **forze di Van der Waals**, infine, sono forze che agiscono tra molecole apolari; queste molecole, quando si avvicinano, tendono a formare distorsioni temporanee nella loro struttura, e quindi a formare dipoli temporanei. Le forze di Van der Waals corrispondono

a quelle deboli forze che s'instaurano alla creazione dei dipoli temporanei.

I solidi molecolari possiedono tutti bassi valori per le temperature di fusione e non conducono energia elettrica.

I vari legami intermolecolari hanno diversi valori di energia di legame. Possiamo determinare una scala relativa: il legame covalente ha il maggior valore di energia di legame, poi hanno valori di energia di legame minori i legami ionici, i legami metallici, i legami a idrogeno, le interazioni dipolo-dipolo e, infine, le forze di Van der Waals.

3.2 Lo stato gassoso

Nello stato di aggregazione gassoso, come abbiamo detto, invece, non esiste interazione tra le entità che lo compongono, le quali sono quindi libere di muoversi in tutto lo spazio che occupano. La velocità e l'energia cinetica di ogni singola particella è correlata, inoltre alla temperatura.

Possiamo, quindi, dire che ogni sostanza gassosa è caratterizzata da tre grandezze: la *temperatura* cui si trova, il *volume* che occupa e la *pressione* che esercita.

Le particelle che costituiscono una sostanza allo stato gassoso sono in costante movimento e urtano con la superficie interna del contenitore in cui è posta, esercitandovi una forza, ovvero premendoci.

La **pressione** che questa forza esercita è data dal rapporto tra la forza esercitata e la superficie su cui è esercitata. L'unità di misura definita nel Sistema Internazionale è il *pascal* ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$), ma sono usate comunemente anche altre unità di misura, come l'*atmosfera standard* (atm), definita come la pressione che esercita una colonna di mercurio alta 760 mm, alla temperatura di 0°C e al livello del mare. La conversione tra atmosfera standard e pascal è $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Altre unità di misura della pressione sono il *torricelli* (torr), i *millimetri di mercurio* (mmHg), per cui vale la conversione $1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm}$, e il *bar* ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

Il **volume** è la grandezza che misura la capacità contenitiva di un recipiente. L'unità di misura definita nel Sistema Internazionale è il metro cubo (m); in Chimica si preferisce usare i sottomultipli del metro cubo, oppure il litro (l) e i suoi sottomultipli, tenendo conto che un litro corrisponde a un decimetro cubo.

La **temperatura**, infine, rappresenta un indice dello stato di agitazione delle particelle che compongono la sostanza. Comunemente si misura in **gradi Celsius** ($^\circ\text{C}$), scala centigrada a cui sono stati assegnati come valori di riferimento 0°C per la temperatura di fusione del ghiaccio a 1 atm e 100°C per la temperatura di ebollizione dell'acqua a 1 atm.

Nel Sistema Internazionale, la temperatura viene misurata nella **scala termodinamica** (**kelvin**, K); i valori per la temperatura di fusione e di ebollizione dell'acqua sono 273,15 K e 373,15 K. Lo zero di questa scala, detto *zero assoluto*, è definito come quel valore della temperatura per cui i nodi di un solido cristallino non vibrano in alcun modo.

Esistono inoltre altre scale termometriche usate comunemente in alcuni Paesi, come la *scala Fahrenheit* ($^\circ\text{F}$), che ha come punti di riferimento 32°F per la temperatura di fusione del ghiaccio e 212°F per la temperatura di ebollizione dell'acqua.

3.2.1 Legge dei gas ideali

Per studiare il comportamento di una sostanza gassosa al variare di queste tre grandezze, è stato necessario la definizione di un modello che poteva rappresentare gli effetti microscopici delle variazioni di queste grandezze. Questo modello si chiama **modello del gas perfetto** o *del gas ideale* e si basa su alcuni postulati.

1. Un gas è costituito da particelle separate tra loro da distanze molto grandi rispetto alle loro dimensioni, in modo tale da considerarle puntiformi (aventi massa ma non volume).
2. Le particelle di un gas sono in costante e rapido movimento in tutte le dimensioni.
3. Le particelle non esercitano tra loro né forze attrattive né forze repulsive né vi sono interazioni chimiche.
4. Gli urti che avvengono tra particelle e particelle e tra particelle e le pareti del recipiente devono essere perfettamente elastici.

Basandosi su questo modello, scienziati come Boyle, Gay-Lussac, Charles e Avogadro determinarono delle relazioni tra le grandezze che descrivono una sostanza allo stato gassoso.

Boyle ipotizzò che, a temperatura costante, il volume di un gas fosse inversamente proporzionale alla sua pressione (*condizioni isoterme*). Charles ipotizzò che, a pressione costante, volume e temperatura fossero direttamente proporzionali (*condizioni isobare*). Gay-Lussac, invece, ipotizzò che, a volume costante (*condizioni isocore*), pressione e temperatura siano direttamente proporzionali. Avogadro, infine, ipotizzò che volumi uguali di gas differenti, alle stesse condizioni di temperatura e pressione, contenessero lo stesso numero di molecole, ovvero lo stesso numero di moli.

Combinando insieme queste relazioni otteniamo

$$\frac{PV}{nT} \text{ costante}$$

ovvero si ottiene la famosa **equazione generale dei gas**, nota anche come **equazione di stato dei gas ideali**.

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

Questa equazione funziona in genere per tutti i gas, in quanto alla pressione atmosferica e alla temperatura ambientale si comportano tutti come gas perfetti. A temperature e pressioni elevate, però, questa relazione non vale più perché non vale più il modello dei gas ideali.

La costante R che appare nell'equazione viene denominata *costante universale dei gas* e vale $0,0821 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

Dall'equazione di stato si possono ricavare molte informazioni.

Ad esempio, considerando una mole di gas si può ottenere il **volume molare** di una sostanza gassosa (\bar{V} oppure $V_{\text{mol}} = \frac{RT}{P}$); a condizioni standard, ovvero alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm , il volume molare è $\bar{V}^\circ 22,4 \text{ l/mol}$.

Inoltre, si può conoscere la **densità** di un gas (proprietà che nei solidi e nei liquidi è determinata dalla sostanza stessa, mentre nelle sostanze gassose è in funzione del numero di

moli della sostanza e dal recipiente) sfruttando i valori di temperatura e pressione.

$$PV = nRT, n = \frac{q_g}{PF} \rightarrow PV = \frac{q_g}{PF} RT$$

$$d = \frac{q_g}{V} \Rightarrow d = \frac{P \cdot PF}{RT} \quad (3.2)$$

Un modo più semplice e più veloce per determinare il peso formula della sostanza che si trova allo stato gassoso è l'uso della **densità relativa**, cioè la densità di una sostanza rispetto a una densità nota.

$$d_{\text{rel}} = \frac{d_x}{d_{\text{rif}}} = \frac{P \cdot PF_x}{RT} \cdot \frac{RT}{P \cdot PF_{\text{rif}}} \xrightarrow{P=k, T=k} \frac{PF_x}{PF_{\text{rif}}} \quad (3.3)$$

Usare l'equazione di stato dei gas perfetti significa stare attenti alle unità di misura delle grandezze fornite dal problema, in quanto bisogna il più delle volte effettuare una conversione.

Esercizio 3.1

Determinare il peso formula di 70,68 mg di una sostanza, contenuta in 100 cm, alla pressione di 760 torr e alla temperatura di 20 °C.

Soluzione:

$$t = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$P = 760 \text{ torr} = 1 \text{ atm}$$

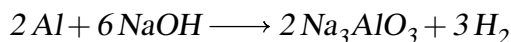
$$V = 100 \text{ cm} = 0,1 \text{ dm} = 0,11$$

$$q_g = 70,68 \text{ mg} = 0,07068 \text{ g}$$

$$PF = \frac{q_g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,07068 \cdot 0,0821 \cdot 293,15}{1 \cdot 0,1} = 17 \text{ g}$$

Esercizio 3.2

Determinare il volume occupato dall'idrogeno, misurato alla pressione di 680 torr e alla temperatura di 50 °C, ottenuto dalla reazione tra 3 g di alluminio e 20 g di idrossido di sodio, rappresentata dalla seguente equazione chimica:



Soluzione:

$$t = 50^\circ\text{C} \Rightarrow T = 323,15 \text{ K}$$

$$P = 680 \text{ torr} = \frac{680}{760} \text{ atm}$$

$$PF(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol} \rightarrow n(\text{Al}) = \frac{3}{27} = 0,111 \text{ mol}$$

$$PF(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol} \rightarrow n(\text{NaOH}) = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ mol}$$

$$1 : 3 = 0,111 : x^{\text{teorica}} \Rightarrow x^{\text{teorica}}(\text{NaOH}) = 0,333 \text{ mol} < n(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol}$$

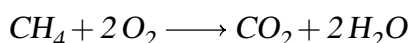
Il reattivo limitante è l'alluminio, mentre il reattivo in eccesso è l'idrossido di sodio.

$$2 : 3 = 0,111 : y \Rightarrow y = n^{\text{eccesso}}(\text{H}_2) = \frac{0,333}{2} = 0,166 \text{ mol}$$

$$V = \frac{n^{\text{eccesso}}(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,166 \cdot 0,0821 \cdot 323,15}{\frac{680}{760}} = 4,941$$

Esercizio 3.3

L'aria è composta per il 21% di volume da ossigeno. Determinare il volume in metri cubi di aria, misurata alla temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 atm, necessaria per bruciare 1 kg di metano secondo l'equazione chimica:



Soluzione:

$$t = 25^\circ\text{C} \Rightarrow T = 298,15 \text{ K}$$

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

$$n(\text{CH}_4) = \frac{1000}{16} = 62,38 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 2 \cdot n(\text{CH}_4) = 124,76 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{124,76 \cdot 0,0821 \cdot 298,15}{1} = 3053,91$$

$$21 : 100 = 3053,9 : x \Rightarrow x = V(\text{aria}) = \frac{3053,9 \cdot 100}{21} = 14540,1 = 14,54 \text{ m}^3$$

3.3 Lo stato liquido

Lo stato di aggregazione liquido è uno stato della materia in cui le particelle costituenti si trovano in una situazione intermedia tra quella dello stato solido e quella dello stato gassoso; le sue caratteristiche principali sono il fatto di avere un volume proprio ma non una forma propria. Come nei solidi, anche nei liquidi sono presenti legami tali da non consentire alle particelle di allontanarsi le une dalle altre, ma questi legami non sono così intensi da tener ferme le particelle in una posizione fissa, permettendo così di poterle far scivolare l'una rispetto all'altra. Come nei gas, invece, le particelle dei liquidi si muovono in maniera caotica, ma nel loro movimento restano a contatto l'una con l'altra, risentendo così sempre delle interazioni intermolecolari.

Per lo stato liquido non è possibile definire una rappresentazione ideale della materia semplice come quella definita per lo stato solido o per lo stato gassoso. Il modello più utilizzato è quello che fa riferimento al concetto di **volume libero**.

Il volume libero può essere rappresentato come una serie di regioni vuote distribuite casualmente nel liquido. In questo modo, il liquido è rappresentato come formato da un insieme di particelle che possono muoversi l'una rispetto all'altra, pur rimanendo vicine tra loro; quando le particelle incontrano le cavità di volume libero, si diffondono al loro

interno spostandosi all'interno della massa del liquido, creando così nuove cavità.

Questo modello permette di spiegare alcune proprietà, come la tensione di vapore, la tensione superficiale e la viscosità.

3.3.1 Tensione di vapore, tensione superficiale e viscosità

Dal punto di vista cinetico, le molecole si muovono all'interno del liquido con velocità ampiamente distribuite; è, quindi, ragionevole pensare che alcune tra le particelle poste sulla superficie del liquido possano staccarsi proprio in base alla propria velocità (tanto forte da permettere la rottura dei legami) e passare allo stato gassoso. Se il volume in cui avviene l'evaporazione è delimitato, la regione di spazio sovrastante il liquido diventa satura di vapore e, arrivati a una certa temperatura e dopo un tempo sufficiente, il numero di molecole che passano allo stato gassoso è lo stesso di quelle che ritornano allo stato liquido, raggiungendo quindi uno stato di **equilibrio dinamico** (situazione in cui non vi sono cambiamenti del sistema dal punto di vista macroscopico ma solamente dal punto di vista microscopico).

La pressione esercitata dal vapore saturo sul liquido a una certa temperatura è detta **tensione di vapore** del liquido o anche *pressione di vapore* (P^0 , Figura 3.7).

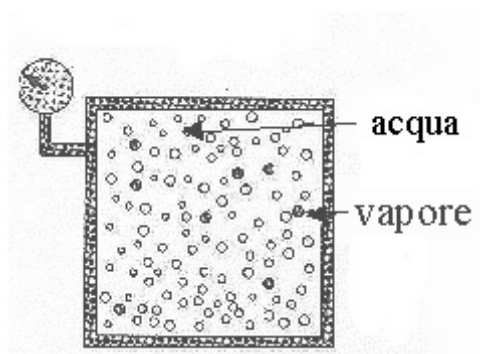


Figura 3.7: Tensione di vapore

L'esistenza di forze intermolecolari all'interno del liquido, inoltre, suggerisce l'idea che, nel passaggio dall'interno del volume alla superficie, queste forze non si manifestino allo stesso modo. Le molecole all'interno del liquido sono circondate da molecole uguali, con le quali interagiscono mediante le **forze di coesione**, uguali in tutte le direzioni, quindi compensanti tra di loro.

Una molecola che si trova sulla superficie del liquido, invece, risente solo delle forze di coesione dovute alle molecole al di sotto e al suo fianco, ma non essendovi molecole sopra, sarà attratta verso l'interno. La risultante delle forze agenti sulla superficie dà luogo al fenomeno della **tensione superficiale**.

Altra proprietà dei corpi liquidi è la **viscosità**, che rappresenta qualitativamente la resistenza che un liquido oppone a fluire, dovuto a un attrito interno tra le molecole della sostanza.

3.3.2 Equazione di Clapeyron

La tensione di vapore è una grandezza che dipende dalla sostanza in questione e dalla temperatura di misurazione. Per dimostrare la dipendenza dalla sostanza, portiamo come esempio i valori della pressione di vapore dell'acqua ($P^0(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ torr}$) e dell'acetone ($P^0(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 210 \text{ torr}$), che provano che sostanze diverse hanno interazioni intermolecolari diverse.

La dipendenza dalla temperatura della pressione di vapore, invece, è dimostrata da quella relazione nota come **equazione di Clapeyron**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T(\bar{V}_{\text{g}} - \bar{V}_{\text{l}})} \quad (3.4)$$

dove $\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ$ rappresenta l'**entalpia molare standard di evaporazione**, in altre parole la quantità di calore necessaria a portare una mole di una sostanza dallo stato liquido allo stato gassoso, \bar{V}_{g} rappresenta il volume molare della sostanza allo stato gassoso e \bar{V}_{l} il volume molare della sostanza allo stato liquido.

Se il vapore ottenuto è approssimabile col modello del gas ideale, abbiamo che $\bar{V}_{\text{g}} = \frac{RT}{P}$; inoltre, in genere, il volume occupato dallo stato gassoso della sostanza è molto maggiore del volume occupato dallo stato liquido della sostanza. Possiamo così approssimare l'equazione di Clapeyron nel seguente modo.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T\bar{V}_{\text{g}}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ \cdot P}{T \cdot T \cdot R} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ \cdot P}{T^2 \cdot R}$$

Separando le variabili e risolvendo questa equazione differenziale, otteniamo la relazione tra pressione di vapore e temperatura.

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ \cdot P}{T^2 \cdot R} \\ \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T^2 \cdot R} dT \\ \int \frac{dP}{P} &= \int \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T^2 \cdot R} dT \\ \ln P &= -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T^2 \cdot R} \\ P &= A \cdot e^{-\frac{\Delta \bar{H}_{\text{ev}}^\circ}{T^2 \cdot R}} \end{aligned}$$

3.4 Il diagramma delle fasi

Se una sostanza cambia il proprio stato di aggregazione, si dice che subisce un **cambiamento di stato**. Come abbiamo detto, poiché gli stati di aggregazione possono essere considerati come fasi di un sistema, i cambiamenti di stato prendono il nome anche di **transizioni di fase**.

Le transizioni di fase di un sistema, in varie condizioni di temperatura e di pressione, sono rappresentate in un **diagramma di fase** (Figura 3.8). In un diagramma di fase possiamo distinguere alcune caratteristiche.

Regioni del diagramma (solido, liquido, vapore) Sono le parti del piano i cui punti rappresentano una precisa fase del sistema termodinamico, per valori fissati di temperatura e pressione.

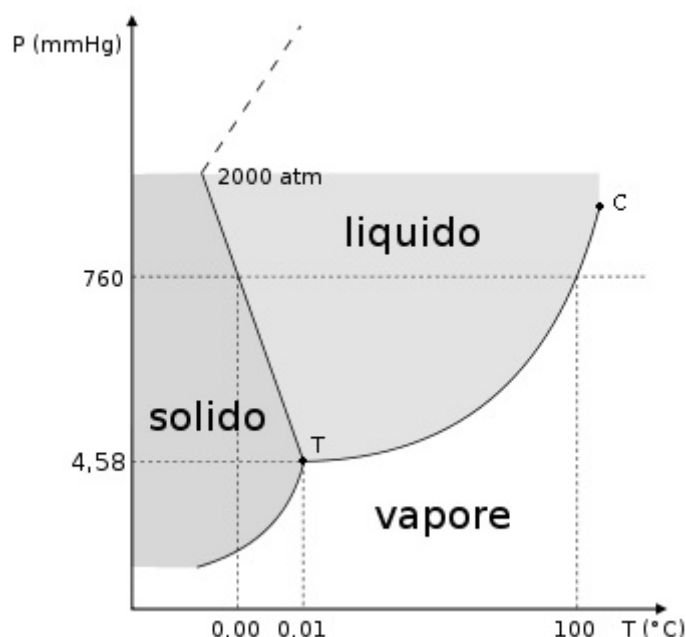


Figura 3.8: Diagramma di fase

Curve tra le regioni Luoghi dei punti del piano in cui coesistono due fasi a quella temperatura e a quella pressione; indicano cioè il cambiamento di stato. Il passaggio da stato liquido a stato aeriforme è detto *evaporazione*, quello inverso *condensazione* (nel caso di un gas liquefazione). Il passaggio da stato liquido a stato solido è detto *solidificazione*, quello inverso *fusione*. Il passaggio da stato solido a stato aeriforme è detto *sublimazione* e quello inverso *brinazione*. Ognuna di queste transizioni comporta una variazione dell'energia del sistema, ma non di temperatura, misurata tramite l'entalpia.

Punto critico Il punto in cui la curva che rappresenta l'equilibrio tra il liquido e il vapore termina. Quel punto rappresenta una coppia di valori, detti **temperatura critica** (la temperatura oltre la quale un vapore non può essere liquefatto, a qualsiasi pressione) e **pressione critica** (la pressione minima che provoca la comparsa del liquido alla temperatura critica).

Punto triplo Quel punto dove s'incontrano le tre curve delle transizioni di fase; in pratica rappresenta quel valore di temperatura e pressione per cui coesistono le tre fasi di una sostanza in un sistema.

Ora che abbiamo introdotto gli stati di aggregazione principali, possiamo aggiungere l'indicazione dello stato di aggregazione di una sostanza presente in una reazione chimica come pedice della sostanza. Indicheremo quindi con _(s) le sostanze allo stato solido, _(l) le sostanze allo stato liquido e _(g) le sostanze allo stato gassoso.

Capitolo 4

La tavola periodica degli elementi

Studiando le sostanze chimiche, i chimici hanno scoperto analogie fra il loro comportamento chimico: certi gruppi di elementi si comportano allo stesso modo nei confronti di altre sostanze, come l'idrogeno, l'ossigeno o l'acqua. In base a queste analogie, è stata creata una tabella in cui compaiono questi gruppi come colonne e ordinati in base alla massa atomica.

Questa tabella costituisce il **sistema periodico degli elementi**, detto anche **tavola periodica**.

4.1 Il sistema di Mendeleev

In seguito, si scoprì che l'ordine in cui furono sistemati gli elementi non era determinato dalla massa atomica crescente, ma dal numero atomico. Le colonne verticali della tavola periodica, quelle in cui sono contenuti gli elementi che hanno lo stesso comportamento chimico, si definiscono **gruppi**, mentre le righe orizzontali della tavola periodica si chiamano **periodi**.

4.2 Corrispondenza tra sistema periodico e configurazione elettronica

In seguito a studi successivi, si è scoperto che il comportamento chimico degli elementi dipende dalle caratteristiche degli elettroni più esterni, ovvero dal loro numero nel guscio elettronico più esterno. Così abbiamo che gli elementi appartenenti al primo gruppo principale contengono nel loro guscio elettronico più esterno un solo elettrone, gli elementi appartenenti al secondo gruppo principale contengono due elettroni, quelli del terzo gruppo principale tre elettroni, e così via fino all'ottavo e ultimo gruppo principale, che contiene otto elettroni.

L'ottavo gruppo principale, poiché è l'ultimo nella tavola periodica, contiene il massimo numero di elettroni possibili nel guscio elettronico principale, ovvero otto elettroni. Questo fatto è determinato anche dalla **regola dell'ottetto**, che afferma che tutti gli atomi degli elementi, per essere elettricamente stabili, devono avere sulla fascia elettronica più esterna otto elettroni.

Gli elementi dell'ottavo gruppo, in base a questa regola, sono molto stabili e tendono a non formare legami; per questo motivo vengono denominati **gas nobili**. Gli elementi degli altri sette gruppi, invece, tendono a formare *legami chimici*, ovvero tendono a condividere

uno o più elettroni tra di loro, in modo che il guscio elettronico più esterno di ogni atomo abbia otto elettroni.

La configurazione elettronica di un atomo è ricavabile anche dalla tavola periodica; infatti, in ogni gruppo si trovano elementi che presentano configurazioni elettroniche esterne simili (ovvero stesso numero di elettroni in orbitali dello stesso tipo), mentre in ogni periodo si trovano gli elementi per cui gli elettroni più esterni si trovano in orbitali con lo stesso numero quantico principale.

Sulla base della distribuzione elettronica sul livello energetico esterno, possiamo suddividere la tavola periodica in blocchi:

- il **blocco s**, a cui appartengono gli elementi del primo gruppo e del secondo gruppo principale (*metalli alcalini* e *metalli alcalino-terrosi*) e caratterizzato da una configurazione più esterna del tipo ns^x , con x compreso tra 1 e 2;
- il **blocco p**, a cui appartengono gli elementi degli altri gruppi principali dal terzo al settimo (*metalloidi*, *non metalli*, *alogeni*) e caratterizzato da una configurazione più esterna del tipo ns^2p^y , con y compreso tra 1 e 5;
- il **blocco d**, a cui appartengono i *metalli di transizione* e caratterizzato dal completamento degli orbitali d del livello energetico $n - 1$;
- il **blocco f**, a cui appartengono i *lantanidi* e gli *attinidi* e caratterizzato dal completamento degli orbitali f del livello energetico $n - 2$;
- i **gas nobili**, ovvero gli elementi dell'ultimo gruppo principale, caratterizzato da una configurazione più esterna del tipo ns^2p^6 , ovvero dal rispetto della regola dell'ottetto.

4.2.1 Livello esterno e proprietà chimiche

4.2.2 Notazione di Lewis

4.3 Grandezze che variano periodicamente

La tavola periodica permette anche di ricavare informazioni su alcune proprietà chimiche e fisiche particolari, legate alla configurazione elettronica degli elementi; queste proprietà sono dette **proprietà periodiche** e sono la dimensione atomica, l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica e l'elettronegatività.

4.3.1 Raggio e volume atomico

Parlare di **dimensione atomica** sembra una cosa impossibile nella realtà, eppure si può sfruttare dei modelli che lo rappresentano con forma e simmetria sferica. In base a questi modelli, possiamo determinare matematicamente il raggio atomico, il cui valore aumenta dall'alto in basso lungo un gruppo e diminuisce da sinistra verso destra lungo un periodo.

4.3.2 Energia di ionizzazione

Quando si sottrae o si aggiunge un elettrone, si ottengono ioni, come abbiamo detto. Nel caso di ioni positivi, ovvero di perdita di elettroni, bisogna compiere un lavoro per effettuare l'allontanamento, in quanto l'attrazione elettrone-nucleo è molto forte.

Questo lavoro, ovvero la quantità di energia necessaria a strappare un elettrone ad un atomo elettricamente neutro, viene definita **energia di ionizzazione**. Se l'elettrone strappato è uno solo, viene detta **energia di prima ionizzazione**, altrimenti si parla di *energia di seconda ionizzazione* se si leva il secondo elettrone sulla fascia più esterna, di *energia di terza ionizzazione*, e così via.

Il valore dell'energia di ionizzazione, espressa in kJ/mol, aumenta da sinistra verso destra lungo un periodo e diminuisce dall'altro verso il basso lungo un gruppo.

4.3.3 Affinità elettronica

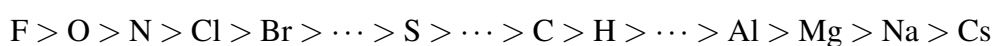
Anche quando si aggiunge un elettrone si compie un lavoro, ovvero v'è una variazione di energia. Nel caso, però, degli ioni negativi, l'energia si libera da un atomo neutro quando si acquista un elettrone; questa quantità di energia prende il nome di **affinità elettronica**, si misura anch'essa in kJ/mol e il suo valore diminuisce lungo un gruppo e aumenta lungo un periodo.

4.3.4 Elettronegatività

L'**elettronegatività** è una grandezza, introdotta nel 1931 da Linus Pauling, che rappresenta la *misura della tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame che lo tengono unito all'altro atomo in una molecola*.

Questa misurazione è relativa, poiché è stato scelto come valore di riferimento quello dell'elettronegatività del fluoro (3,99) e tutti gli altri sono stati misurati in relazione a questo valore. La scala numerica così rintracciata è detta *scala relativa di Pauling*.

L'elettronegatività è una delle grandezze periodiche degli elementi, ovvero è una grandezza che varia il proprio valore in modo piuttosto regolare lungo un periodo e lungo un gruppo; in particolare, l'elettronegatività cresce lungo il periodo (da sinistra verso destra) e decresce lungo un gruppo (dall'alto verso il basso).



4.3.5 Densità degli elementi**4.3.6 Temperatura di fusione e di ebollizione****4.4 Chimica inorganica: caratteristiche degli elementi****4.4.1 L'idrogeno****4.4.2 Elementi del I gruppo****4.4.3 Elementi del II gruppo****4.4.4 Elementi del III gruppo****4.4.5 Elementi del IV gruppo****4.4.6 Elementi del V gruppo****4.4.7 Elementi del VI gruppo****4.4.8 Elementi del VII gruppo****4.4.9 I gas nobili****4.4.10 Gli elementi di transizione****4.4.11 I lantanidi****4.4.12 Gli attinidi**

Capitolo 5

Il legame chimico

Quando abbiamo parlato di orbitali, abbiamo detto che sono i luoghi dove sono possibili i legami chimici. Questi **legami chimici** avvengono, in pratica, se la molecola che si forma è più stabile dal punto di vista energetico degli atomi isolati che la costituiscono. Abbiamo inoltre detto che gli orbitali coinvolti nei legami sono gli orbitali spaiati, ovvero quelli più esterni, contenenti un solo elettrone; gli elettroni contenuti in questi orbitali vengono detti *elettroni di valenza*.

Un legame serve quindi a far raggiungere, in genere, l'ottetto elettronico agli atomi che compongono una molecola. Per fare ciò, le particelle costituenti possono cedere elettroni e acquistare elettroni l'una dall'altra oppure metterli in comune.

Il criterio per cui avviene la cessione/l'acquisto di elettroni o la loro condivisione è dato dal valore di elettronegatività dei singoli atomi che lo compongono.

Se entrambi gli atomi coinvolti nel legame hanno un valore di elettronegatività maggiore di 2, ovvero se hanno entrambi un valore di elettronegatività uguale o confrontabile e molto elevato, si ha una condivisione degli elettroni di valenza; il legame prende il nome di *legame covalente*.

Se uno dei due atomi coinvolti nel legame ha un valore di elettronegatività molto basso e l'altro atomo ha un valore di elettronegatività è molto alto e la differenza tra questi valori è maggiore di 1,7, si ha la cessione e l'acquisto di elettroni; il legame prende il nome di *legame ionico*.

Se entrambi gli elementi coinvolti nel legame hanno valori di elettronegatività molto bassi, si ha una condivisione particolare degli atomi; il tipo di legame in questo caso viene denominato *legame metallico*.

Questi tipi di legame sono rappresentazioni idealizzate della realtà, nella quale il legame tra i componenti di una particella ha caratteristiche intermedie. La predominanza di uno dei caratteri dipende dalla differenza del valore di elettronegatività (Figura 5.1).

5.1 Il legame ionico

Quando un atomo con bassa energia di ionizzazione s'incontra con atomo con alta affinità elettronica, ovvero quando la differenza di elettronegatività è molto alta, le due particelle si scambiano definitivamente uno o più elettroni, diventando ioni carichi. Quando avviene ciò, tra l'atomo che cede gli elettroni dal guscio elettronico esterno e

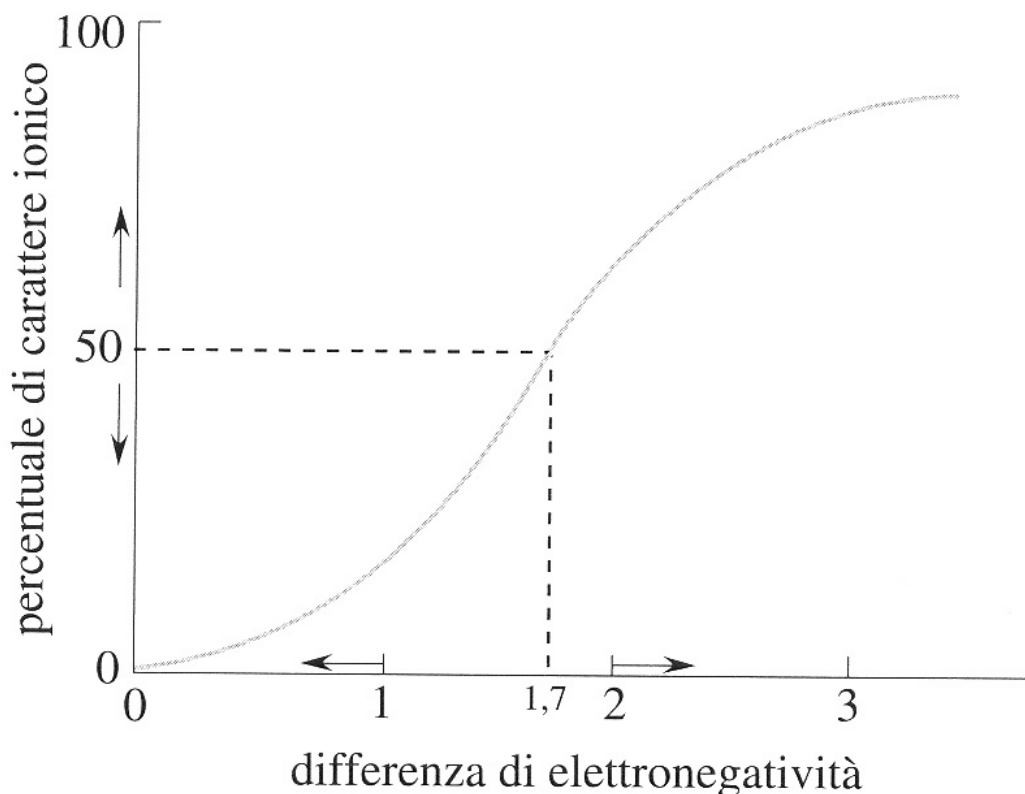


Figura 5.1: Rapporto tra differenza di elettronegatività e carattere del legame

l'atomo che acquista elettroni nel guscio elettronico esterno si crea una forte attrazione di tipo coloumbiana, denominata **legame ionico**.

5.2 Il legame covalente

Quando i due atomi in questione hanno valori di elettronegatività non molto diversi l'uno dall'altro, gli elettroni spaiati posti sugli orbitali elettronici più esterni si condividono. Per fare ciò, gli orbitali atomici in questione si sovrappongono; il legame che si forma in questo modo prende il nome di **legame covalente**.

5.2.1 Modello del legame di valenza

Per spiegare come avviene il legame covalente i chimici hanno creato un modello, de-nominato **modello del legame di valenza** (*teoria del legame di valenza*). Questo modello afferma che un legame chimico covalente si forma quando gli orbitali dei due atomi si sovrappongono e sono occupati da una coppia di elettroni con spin opposti; la coppia elettronica, inoltre, ha la più alta probabilità di essere localizzata tra i due nuclei. Questa alta probabilità può essere rappresentata, tramite il modello quanto-meccanico di

Böhr, grazie alle interazioni fra gli elettroni che quest'ultimi hanno quando passano nella regione sovrapposta dell'orbitale.

L'addensamento che le cariche negative formano tra i due nuclei a causa del legame tende a far aumentare il valore dell'energia propria della molecola, ovvero tende a far aumentare l'energia di legame. Si definisce **energia di legame** la quantità di energia necessaria per rompere il legame tra due atomi, ottenendo i due atomi separati nel loro stato fondamentale.

Per esempio, consideriamo la molecola dell'idrogeno, energeticamente più stabile del sistema formato dai due atomi di idrogeno separati. La molecola dell'idrogeno ha come **lunghezza di legame**, ovvero la distanza tra un nucleo e l'altro, il valore di $0,074\text{ nm} = 74\text{ pm}$ e come energia di legame un valore compreso tra -432 kJ/mol e -436 kJ/mol (Figura 5.2).

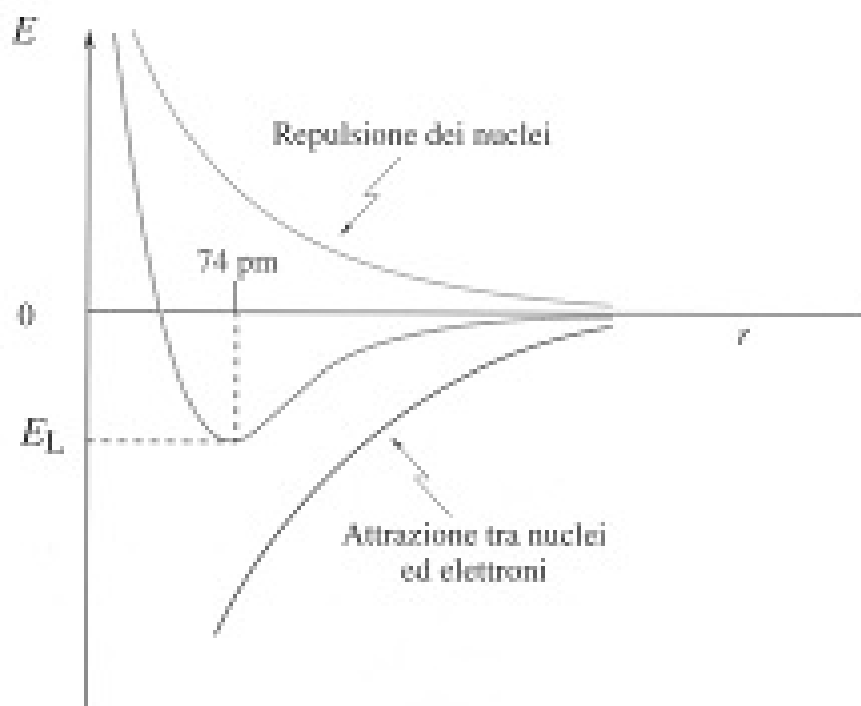


Figura 5.2: Lunghezza di legame della molecola di idrogeno

5.2.2 Tipologia di legame e teoria VSEPR

Il legame covalente, quando gli atomi coinvolti hanno lo stesso valore di elettronegatività, ovvero quando gli atomi sono dello stesso elemento, si classifica come **omeopolare**; quando la differenza di elettronegatività, invece, è minima, il legame si classifica come **eteropolare**.

Per quanto riguarda il modello del legame di valenza, si classificano due legami:

- quando la sovrapposizione di orbitale avviene lungo la retta su cui giacciono i nuclei dei due atomi coinvolti, si parla di **legame sigma** (σ);
- quando la sovrapposizione di orbitale avviene lateralmente rispetto alla retta su cui giacciono i nuclei dei due atomi, si parla di **legame pi greco** (π).

In pratica, il legame σ mette in condivisione una sola coppia elettronica, generalmente tra atomi cui, per completare l'ottetto elettronico, manca solo un elettrone, come ad esempio l'idrogeno o il cloro (Figura 5.3). Quando un atomo deve mettere in condivisione con un

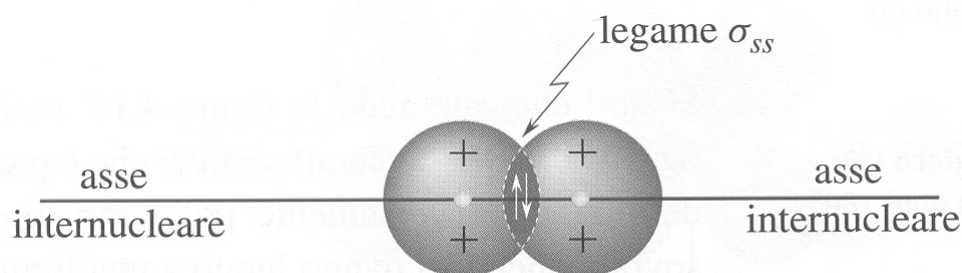


Figura 5.3: Legame σ

altro dello stesso elemento due o più elettroni, intervengono allora anche i legami π . Nel caso della molecola dell'ossigeno, una coppia elettronica si mette in condivisione grazie al legame σ , mentre la seconda coppia elettronica viene condivisa grazie ad un legame π . In questo caso si parla anche di **doppio legame** (Figura 5.4). Nel caso della molecola

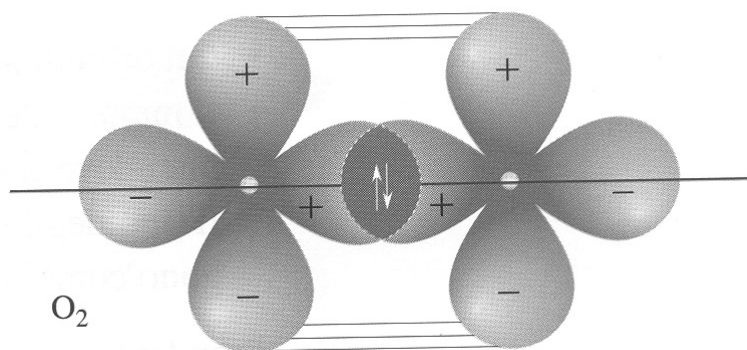


Figura 5.4: Doppio legame

dell'azoto, la prima coppia elettronica viene messa in condivisione grazie al legame σ , una seconda coppia elettronica viene messa in condivisione grazie ad un legame π e, infine, l'ultima coppia elettronica viene messa in condivisione grazie ad un secondo legame π , posto su un piano perpendicolare rispetto a quello su cui giace il primo legame π . In questo caso si parla di **triplo legame** (Figura 5.5).

Facendo considerazioni sull'energia di legame, si nota che il legame σ è molto energetico, al contrario del legame π , che è poco energetico. Come si può vedere dai valori sperimentali nella Tabella 5.1, l'energia di legame cresce in modo proporzionale all'ordine di legame. Si definisce **ordine di legame** il numero di coppie elettroniche che partecipano al legame tra due atomi.

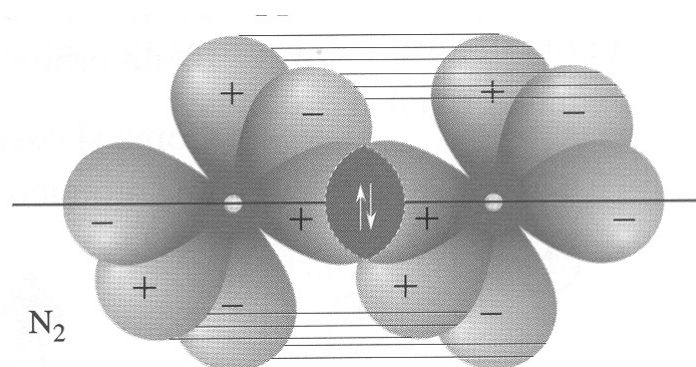


Figura 5.5: Triplo legame

	C–C	C=C	C≡C
Tipo legami	1σ	$1\sigma + 1\pi$	$1\sigma + 2\pi$
Energia (kJ/mol)	$348 \div 376$	$612 \div 720$	$837 \div 962$
Lunghezza legame (nm)	0,154	0,134	0,120

Tabella 5.1: Energia e lunghezza di legame per due molecole di carbonio

Finora abbiamo visto cosa succede tra atomi dello stesso elemento, ovvero abbiamo visto come si forma il legame covalente omopolare. Quando due atomi di elementi diversi, la cui differenza di elettronegatività è minima, si legano tra di loro, cioè quando avviene un legame covalente eteropolare, succede sempre la stessa cosa: gli orbitali contenenti gli elettroni spaiati si sovrappongono, formando, a seconda dei casi, un legame singolo, un doppio legame o un triplo legame.

La zona di sovrapposizione degli orbitali, a causa di questa lieve differenza di elettronegatività, però, si verrà a trovare più spostata verso l'atomo più elettronegativo. Questo comportamento viene rappresentato, mediante le leggi della fisica classica, tramite un dipolo elettrico. Un **dipolo elettrico** (Figura 5.6) è una unità avente cariche elettriche di segno apposto alle sue due estremità; il dipolo è caratterizzato da una grandezza vettoriale denominata **momento del dipolo** o **momento dipolare** (μ). Il momento dipolare ha come direzione la retta che unisce le cariche elettriche, come modulo il prodotto tra il valore della carica e la distanza tra le due cariche ed è diretto verso la carica negativa.

Quando, però, la molecola in esame è formata da più di due atomi, allora la distribuzione spaziale dei legami è più complessa.

Usando come modello la teoria del legame di valenza, il risultato che si ebbe risultò essere impreciso, in base alle osservazioni sperimentali e ai calcoli quanto-meccanici. Si creò, allora, un modello che fosse in accordo con questi dati: il **modello VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)**.

La teoria di questo modello sfrutta la determinazione della struttura di Lewis della molecola e i conseguenti addensamenti di carica negativa; per **struttura di Lewis** s'intende una rappresentazione dell'atomo di un elemento circondato da una serie di punti rappresentanti il numero di elettroni presenti nel guscio elettronico più esterno (Figura 5.7). Per rappresentare una molecola secondo questo modello, bisogna seguire queste regole.

1. I **gruppi di elettroni** (gli addensamenti di carica negativa, che possono essere sia

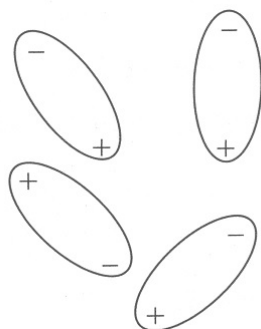


Figura 5.6: Dipolo elettrico

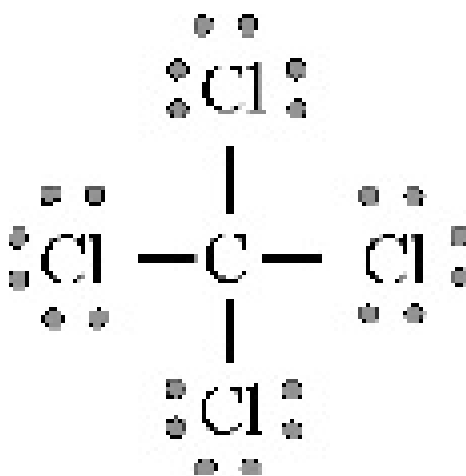


Figura 5.7: Struttura di Lewis

la coppia elettronica singola sia la coppia – o le coppie – di legame) del *guscio di valenza* (il guscio elettronico più esterno) attorno ad un atomo tendono a disporsi in modo da rendere massima la loro distanza e minima la loro reciproca repulsione.

2. Lo spazio occupato da una coppia solitaria di elettroni è maggiore dello spazio occupato da una coppia di legame; questo causa le repulsioni che le coppie elettroniche risentono, repulsioni la cui entità è:

repulsioni tra coppie solitarie > repulsioni tra coppia solitaria e coppia di legame > repulsioni tra coppie di legame

3. Le coppie di elettroni di un legame doppio o di un legame triplo occupano uno spazio leggermente maggiore di quello occupato dalla coppia di elettroni di un legame singolo (Figura 5.8).

In base al numero di addensamenti di carica, abbiamo le disposizioni spaziali mostrate nella Tabella 5.2. In base a questa teoria, la Figura 5.9 rappresenta la disposizione spaziale delle molecole dell'anidride carbonica, del metano e dell'acqua.

In genere, gli elementi tendono a raggiungere sempre l'ottetto elettronico quando formano composti. Esistono però dei casi in cui questa regola non è valida.

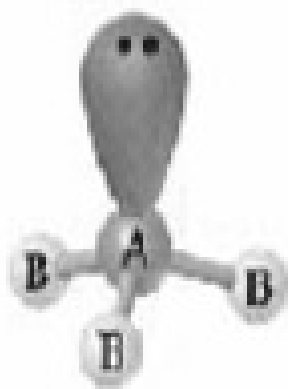


Figura 5.8: Repulsione delle coppie di elettroni

Numero addensamenti	Modello	
2	Lineare	
3	Trigonale planare	
4	Tetraedrico	
5	Bipiramidale trigonale	
6	Ottaedrico	

Tabella 5.2: Disposizioni spaziali in base agli addensamenti di carica

Ad esempio, la molecola del trifluoruro di boro (Figura 5.10a) è una molecola particolare, in cui l'atomo di boro, grazie ai legami, ha intorno a sé solamente 6 elettroni; i legami, comunque, si dispongono spazialmente seguendo sempre il modello VSEPR. In questo caso si ottiene una **struttura per difetto**.

Il fosforo combinato con il cloro, invece, può formare due molecole diverse: il tricloruro di fosforo e il pentacloruro di fosforo. Nella prima molecola, tutti gli atomi che la compongono rispettano la regola dell'ottetto, quindi non ci sono problemi. Nella molecola del pentacloruro di fosforo (Figura ??), invece, l'atomo di fosforo attira a sé 10 elettroni, poiché tutti e cinque i suoi elettroni più esterni entrano in gioco nei legami (un elettrone dell'orbitale *s* viene promosso ad un orbitale *d*). In questo caso si parla di **struttura per**

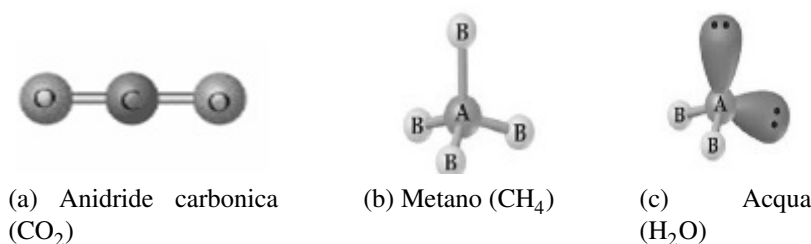


Figura 5.9: Esempi di disposizioni spaziali

eccesso. Altro esempio di struttura per eccesso è quello della struttura dell'acido solforico

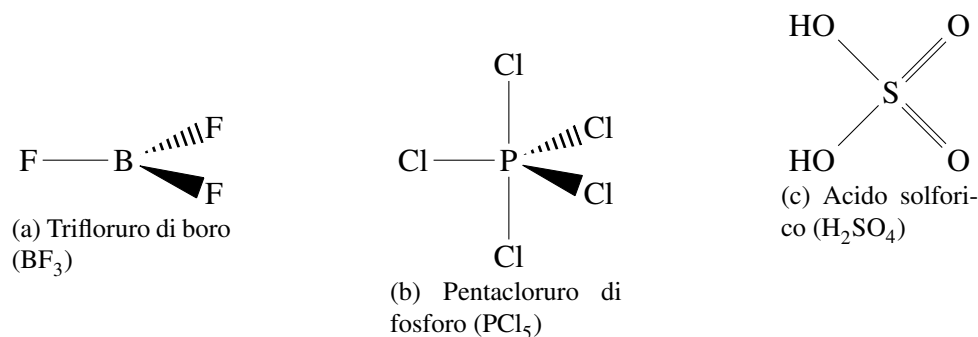


Figura 5.10: Strutture per difetto e per eccesso

(Figura 5.10c), in cui l'atomo di zolfo, posto la centro della molecola, attira su di sé 12 elettroni, perché tutti e sei gli elettroni esterni entrano in gioco nei legami (un elettrone dell'orbitale s e un elettrone dell'orbitale p vengono promossi nell'orbitale d).

5.3 Il legame metallico

5.4 Il legame dativo

Esiste un altro modo per rappresentare la struttura dell'acido solforico, che considera poco il modello VSEPR e più il rispetto della regola dell'ottetto. Questa rappresentazione sfrutta un tipo particolare di legame, detto **legame dativo**.

Il **legame dativo** è un particolare legame covalente in cui i due elettroni di legame provengono da uno stesso atomo. L'atomo che fornisce la coppia elettronica (che ha una coppia elettronica non impegnata in alcun legame) viene detto **donatore**, mentre l'atomo che riceve la coppia elettronica (che ha un orbitale vuoto dove alloggiarla) viene detto **accettore**. Ipotizzando la presenza di un legame dativo, la struttura spaziale dell'acido solforico è mostrata nella Figura 5.11. Altri esempi di strutture in cui è presente un legame dativo sono quelle dell'acido nitrico e dello ione nitrato.

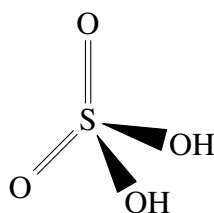


Figura 5.11: Legame dativo

5.5 La mesomeria

Lo ione nitrato ha una particolarità: i legami che lo formano hanno tutti la stessa lunghezza e la stessa energia di legame. Questo è possibile perché tutti gli orbitali p dell'ossigeno si sovrappongono con l'orbitale p dell'azoto, sul quale si è già formato il doppio legame con un altro atomo di ossigeno. Questa sovrapposizione multipla avviene in contemporanea.

Questo particolare fenomeno di sovrapposizione multipla, quindi di scambio del doppio legame, prende il nome di **mesomeria** o **risonanza**. I diversi modi di rappresentare la molecola, ovvero le diverse formule di struttura rappresentanti ognuna una posizione del doppio legame nel caso dello ione nitrato, prendono il nome di **forme di risonanza** o **formule limite** o **ibridi di risonanza** (Figura 5.12). L'ordine di legame per lo ione nitrato

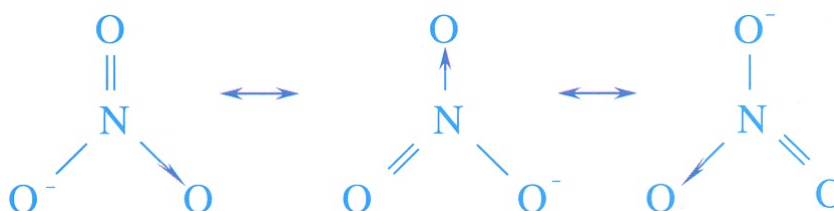


Figura 5.12: Ibridi di risonanza dello ione nitrato

to è $1 + \frac{1}{3}$. Il numero intero rappresenta il legame singolo, mentre il numero frazionario rappresenta il contributo del doppio legame nelle varie forme di risonanza.

Per definire una forma di risonanza, bisogna seguire delle regole; ogni forma, infatti, deve presentare

- la stessa posizione dei nuclei,
- lo stesso numero delle coppie elettroniche e di eventuali elettroni spaiati,
- lo stesso piano di legame,
- la stessa energia e la stessa stabilità.

Altro esempio delle forme di risonanza è quello del benzene, il cui ordine di legame è $1 + \frac{1}{2}$ (Figura 5.13).

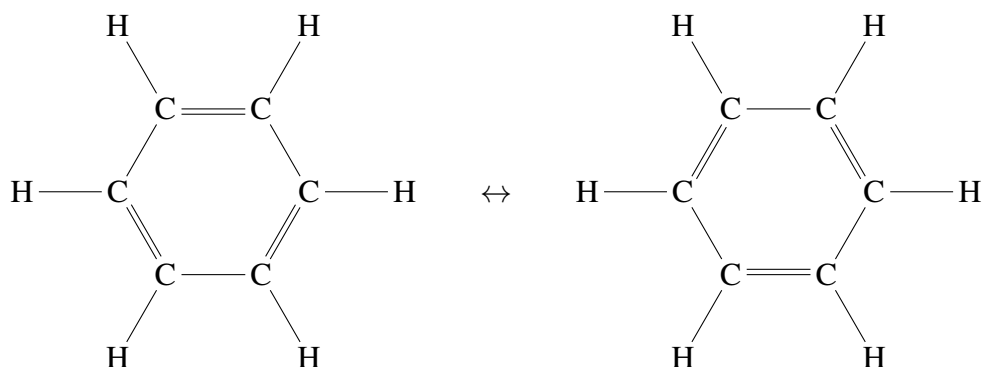


Figura 5.13: Ibridi di risonanza del benzene

5.6 L'ibridazione degli orbitali

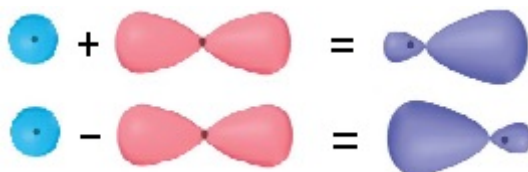
Come abbiamo detto, il modello del legame di valenza non riesce a spiegare completamente la disposizione spaziale delle molecole poliatomiche. Questo modello, però, ha il pregio di considerare la sovrapposizione degli orbitali, ovvero considera le funzioni d'onda degli elettroni.

Attraverso calcoli teorici effettuati su queste funzioni d'onda, si ottenne una spiegazione alla disposizione spaziale ipotizzata mediante il modello VSEPR. Secondo questi calcoli, in alcuni casi particolari, alcuni atomi formano legami non con gli orbitali normali, ma con degli orbitali particolari, detti *orbitali ibridi*. In pratica, combinando li-nearmente le funzioni d'onda che descrivevano alcuni orbitali, si ottenevano delle funzioni d'onda che descrivevano altri orbitali, il cui valore energetico era diverso di quello degli orbitali di partenza.

Il fenomeno di **ibridizzazione**, ovvero il fenomeno che porta alla creazione degli orbitali ibridi, segue alcuni criteri:

- gli orbitali atomici che si combinano devono avere energie confrontabili;
- il numero degli orbitali ibridi che si ottiene deve essere uguale al numero degli orbitali atomici combinati
- l'energia complessiva posseduta dagli orbitali ibridi ottenuta deve corrispondere all'energia complessiva posseduta dagli orbitali atomici combinati.

Inoltre, il tipo degli orbitali ottenuti varia a seconda del tipo degli orbitali combinati e della combinazione effettuata.



Gli orbitali combinabili sono gli orbitali *s*, *p* e *d* (Figura 5.14).

Orbitali combinati	Orbitali ibridi
$1s$ e $1p$	$2 sp$
$1s$ e $2p$	$3 sp^2$
$1s$ e $3p$	$4 sp^3$
$1s, 3p$ e $1d$	$5 sp^3 d$
$1s, 3p$ e $1d$	$6 sp^4 d^2$

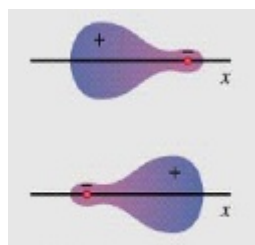
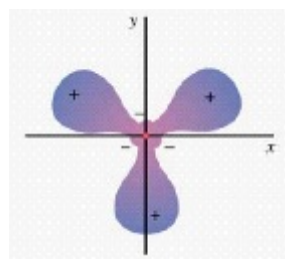
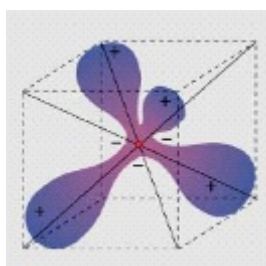
(a) Orbitali ibridi $2sp$ (b) Orbitali ibridi $2sp^2$ (c) Acido solforico
(H_2SO_4)

Figura 5.14: Orbitali ibridi

Ognuno degli orbitali ibridi corrisponde ad una diversa disposizione spaziale secondo il modello VSEPR (Tabella 5.3). In questo modo, conoscendo la disposizione spaziale della molecola stabilita in base al modello VSEPR, si può determinare l'ibridizzazione degli orbitali dell'atomo centrale.

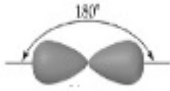
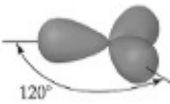
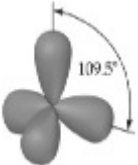
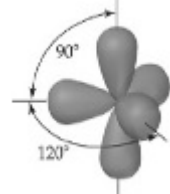
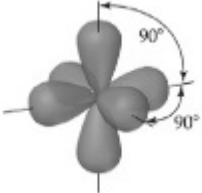
Orbitali ibridi	Disposizione spaziale	
$2 sp$	Lineare	
$3 sp^2$	Trigonale planare	
$4 sp^3$	Tetraedrica	
$5 sp^3 d$	Bipiramidale trigonale	
$6 sp^3 d^2$	Ottadrica	

Tabella 5.3: Disposizione spaziale degli orbitali ibridi

Capitolo 6

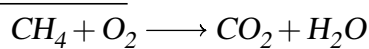
Le reazioni chimiche

La produzione delle sostanze avviene tramite reazioni chimiche.

Una **reazione chimica** è un processo fisico-chimico che avviene in natura (o artificialmente), descrivibile qualitativamente, in modo descrittivo e sintetico tramite una **equazione chimica**; questo processo parte dalla presenza di certe sostanze, denominate **reagenti** (che saranno poi trasformate), e ottiene la formazione di altre sostanze diverse da quelle di partenza, denominate *prodotti finali*.

Nelle equazioni chimiche, la trasformazione è indicata tramite una freccia con la punta rivolta verso destra, i reagenti si pongono alla sinistra della freccia e i prodotti a destra della freccia; inoltre, reagenti e prodotti finali sono indicati mediante l'uso della loro formula chimica.

Esempio 6.1



6.1 Tipologia di reazioni

1. Sintesi
2. Decomposizione
3. Scambio o spostamento
4. Doppio scambio
5. Neutralizzazione o formazione dei sali
6. Ossido-riduzione

6.1.1 Reazioni di ossido-riduzione

Una reazione chimica comporta una trasformazione delle sostanze di partenza per dare nuove sostanze, costituite dagli stessi elementi, combinati però in maniera diversa.

Nelle reazioni chimiche che abbiamo visto finora, il numero di ossidazione dei vari elementi non cambia durante la reazione. Esistono però reazioni in cui due o più elementi variano il loro numero di ossidazione; queste reazioni sono definite **reazioni di ossido-riduzione** o **reazioni redox**, dal nome dei fenomeni che avvengono durante la reazione dal punto di vista elettronico: l'ossidazione e la riduzione.

L'**ossidazione** è quel fenomeno per cui un elemento si ossida, ovvero aumenta il proprio numero di ossidazione; dal punto di vista elettronico, un elemento che si ossida cede elettroni ad un altro. La **riduzione** è quel fenomeno per cui un elemento si riduce, ovvero diminuisce il proprio numero di ossidazione; dal punto di vista elettronico, un elemento che si riduce acquista elettroni da un altro.

Sono esempi di reazioni redox le reazioni di formazione degli idruri metallici, degli ossidi, degli idracidi, delle anidridi o le reazioni di preparazione di un sale avendo come reagenti un metallo e un acido o un metallo e un non metallo.

Caratteristica importante di queste reazioni è che per ogni elemento che si ossida, ce n'è almeno uno nella reazione che si riduce, e viceversa, ovvero i processi di ossidazione e di riduzione sono sempre accoppiati in una reazione.

6.2 Le leggi fondamentali della chimica

6.2.1 Legge di Lavoisier

Una volta che vengono definiti reagenti e prodotti, l'equazione chimica deve rispettare la **legge di conservazione delle specie chimiche**, detta anche **legge di conservazione della massa** o **legge di Lavoisier**, dal nome del chimico che la enunciò. La legge afferma che *in un'equazione chimica il numero totale di atomi di ogni elemento che compare nei reagenti deve essere uguale al numero totale di atomi dello stesso elementi presente nei prodotti*; questo enunciato può essere sintetizzato nella famosa frase “*nulla si crea, nulla si distrugge, ma tutto si trasforma*”.

6.2.2 Legge di Proust

Ogni volta che noi analizziamo una sostanza, ogni molecola di quest'ultima sarà composta sempre allo stesso modo. Questo fatto è regolato da una legge, nota fin dall'antichità, denominata **legge delle proporzioni definite e costanti**, o **legge di Proust** dal nome del chimico che l'ha formulata. Questa legge afferma che *quando due elementi reagiscono per formare un composto, questi reagiscono secondo rapporti definiti e costanti fra le loro masse*.

Questa legge trova la sua utilità durante l'**analisi chimica quantitativa**, ovvero durante quell'analisi chimica che mira a determinare le proporzioni con cui gli elementi costituiscono una sostanza in esame.

L'analisi chimica quantitativa serve, quindi, a determinare la composizione percentuale in peso degli elementi di una sostanza, conoscendo la sua formula molecolare, oppure ricavare la formula empirica e poi quella molecolare di una sostanza conoscendo le percentuali in peso degli elementi che lo costituiscono.

Esercizio 6.1

Qual è la composizione percentuale del solfato di sodio (Na_2SO_4)?

Soluzione:

$$PA(\text{Na}) = 23 \text{ u}, PA(\text{S}) = 32 \text{ u}, PA(\text{O}) = 16 \text{ u}$$

$$PM(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ u}$$

$$\%_{\text{Na}} = \frac{q_{\text{g}}(\text{Na})}{q_{\text{g}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 = 32,38\%$$

$$\%_{\text{S}} = \frac{q_{\text{g}}(\text{S})}{q_{\text{g}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 = 22,57\%$$

$$\%_{\text{O}} = \frac{q_{\text{g}}(\text{O})}{q_{\text{g}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \cdot 100 = 45,05\%$$

Esercizio 6.2

Una sostanza è formata da vanadio, ossigeno e cloro con le seguenti percentuali:

$$\%_{\text{V}} = 36,90\%$$

$$\%_{\text{O}} = 11,60\%$$

$$\%_{\text{Cl}} = 35,45\%$$

Qual è la sua formula minima?

Soluzione: Supponiamo di prendere in considerazione 100 g della sostanza in esame; in questa quantità di sostanza, abbiamo che

$$q_{\text{g}}(\text{V}) = 36,9 \text{ g} \rightarrow n(\text{V}) = \frac{q_{\text{g}}(\text{V})}{PA(\text{V})} = \frac{36,9 \text{ g}}{50,94 \text{ g/mol}} = 0,72 \text{ mol}$$

$$q_{\text{g}}(\text{O}) = 11,6 \text{ g} \rightarrow n(\text{O}) = \frac{q_{\text{g}}(\text{O})}{PA(\text{O})} = \frac{11,6 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 0,72 \text{ mol}$$

$$q_{\text{g}}(\text{Cl}) = 51,5 \text{ g} \rightarrow n(\text{Cl}) = \frac{q_{\text{g}}(\text{Cl})}{PA(\text{Cl})} = \frac{51,5 \text{ g}}{35,45 \text{ g/mol}} = 1,45 \text{ mol}$$

Divido ora i risultati ottenuti per il più piccolo tra quelli ottenuti, ottenendo i rapporti minimi con cui è formata la molecola.

$$\text{Indice V : 1, Indice Cl : 2, Indice O : 1}$$

La formula minima della sostanza è quindi VCl_2O .

Esercizio 6.3

Una sostanza, il cui peso formula è 167,8 u è formata da carbonio, idrogeno e cloro con le seguenti percentuali:

$$\%_{\text{C}} = 14,31\%, \%_{\text{H}} = 1,20\%, \%_{\text{Cl}} = 84,49\%$$

Qual è la sua formula molecolare della sostanza?

Soluzione: Supponiamo di prendere in considerazione 100 g della sostanza in esame;

in questa quantità di sostanza, abbiamo che

$$q_g(\text{C}) = 14,31 \text{ g} \rightarrow n(\text{C}) = \frac{q_g(\text{C})}{PA(\text{C})} = \frac{14,31 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 1,19 \text{ mol}$$

$$q_g(\text{H}) = 1,2 \text{ g} \rightarrow n(\text{H}) = \frac{q_g(\text{H})}{PA(\text{H})} = \frac{1,2 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 1,2 \text{ mol}$$

$$q_g(\text{Cl}) = 84,49 \text{ g} \rightarrow n(\text{Cl}) = \frac{q_g(\text{Cl})}{PA(\text{Cl})} = \frac{84,49 \text{ g}}{35,45 \text{ g/mol}} = 2,38 \text{ mol}$$

Divido ora i risultati ottenuti per il più piccolo tra quelli ottenuti, ottenendo i rapporti minimi con cui è formata la molecola.

Indice C : 1, Indice Cl : 2, Indice H : 1

La formula minima della sostanza è quindi CHCl_2 e il suo peso formula è 83,9 g. Poiché la sostanza analizzata ha peso molecolare maggiore, dividiamo il peso molecolare dato con quello della formula minima per trovare il rapporto di moltiplicazione degli indici.

$$\frac{167,8}{83,9} = 2$$

La formula molecolare di questa sostanza è dunque $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Anche per i gas è possibile determinare la formula molecolare.

Esercizio 6.4

L'analisi elementare di 4,5 g di una sostanza ci fornisce i seguenti dati:

$$\text{C} = 54,5\%, \text{H} = 9,14\%, \text{O} = x\%$$

La sostanza si trova allo stato gassoso e viene analizzata alla pressione di 74 torr, alla temperatura di 150°C e occupa un volume di 1820 cm. Determinare la formula molecolare.

Soluzione:

$$t = 150^\circ\text{C} \Rightarrow T = 423,15 \text{ K}$$

$$P = 740 \text{ torr} = \frac{740}{760} \text{ atm}$$

$$V = 1820 \text{ cm}^3 = 1,82 \text{ dm}^3 = 1,82 \text{ l}$$

$$q_g = 4,5 \text{ g}$$

$$PF = \frac{q_g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{4,5 \cdot 0,0821 \cdot 423,15}{\frac{740}{760} \cdot 1,82} = 88,22 \text{ g}$$

$$\%(\text{O}) = 100 - \%(\text{C}) - \%(\text{H}) = 100 - 54,5 - 9,14 = 36,36$$

$$n(\text{C}) = \frac{q_g(\text{C})}{PF(\text{C})} = \frac{54,5}{12} = 4,54 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{q_g(\text{H})}{PF(\text{H})} = \frac{9,16}{1} = 9,16 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{q_g(\text{O})}{PF(\text{O})} = \frac{36,36}{16} = 2,27 \text{ mol}$$

$$C_x = \frac{4,54}{2,27} = 2, H_y = \frac{9,16}{2,27} = 4, O_z = \frac{2,27}{2,27} = 1$$

La formula minima della sostanza è $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Poiché il peso formula di questa sostanza è di 44 g, mentre il peso formula della sostanza in esame è di 88,22 g, la formula molecolare è $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

6.2.3 Legge di Dalton

6.2.4 Legge di Gay-Lussac

6.2.5 Principio di Avogadro

6.3 Bilanciamento delle reazioni

Per far sì che un'equazione chimica rispetti la legge di Lavoisier, bisogna procedere a quella parte di lavoro denominata **bilanciamento di una equazione chimica**.

Bilanciare un'equazione chimica significa trovare quei numeri interi opportuni, denominati *coefficienti stechiometrici*, tali che il numero di atomi di ogni elemento presente nei reagenti sia lo stesso presente nei prodotti finali. In pratica, dal punto di vista quantitativo, i coefficienti stechiometrici rappresentano i rapporti minimi con cui due sostanze possono reagire tra di loro per dare quei determinati prodotti finali.

Inoltre, i coefficienti stechiometrici non indicano la massa delle molecole presenti nella reazione, ma solo il numero di particelle in gioco, ovvero ogni coefficiente indica il numero di moli di sostanza che reagisce o che viene prodotta.

Esercizio 6.5

Bilancia la seguente reazione chimica: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Soluzione: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Esercizio 6.6

Bilancia la seguente reazione chimica: $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Soluzione: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Esercizio 6.7

È data la seguente reazione chimica, già bilanciata: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$. Partendo da 1 kg di carbonato di sodio, quanti grammi di soda caustica (idrossido di sodio) si ottengono? Quanti grammi di idrossido di calcio sono necessari?

Soluzione: Determino prima di tutto il numero di moli del carbonato di sodio.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{q_g(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{PM(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{1000 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}} = 9,43 \text{ mol}$$

Poiché serve una mole di carbonato di sodio per produrre due moli di soda caustica, il numero di moli di idrossido di sodio è dato da:

$$n(\text{NaOH}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 9,43 = 18,86 \text{ mol}$$

Otteniamo così:

$$q_g(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot PF(\text{NaOH}) = 18,86 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 754,4 \text{ g}$$

Poiché serve una mole di carbonato di sodio per produrre una mole di idrossido di sodio, abbiamo che:

$$q_g(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot PF(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 9,43 \text{ mol} \cdot 74 \text{ g/mol} = 697 \text{ g}$$

Esercizio 6.8

È data la seguente reazione chimica, già bilanciata: $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$. Per ottenere 10 g di ipofosfito di potassio, quanti grammi di fosforo bianco e di idrossido di potassio occorrono?

Soluzione: Determino prima di tutto il numero di moli dell'ipofosfito di potassio.

$$n(\text{KH}_2\text{PO}_2) = \frac{q_g(\text{KH}_2\text{PO}_2)}{PM(\text{KH}_2\text{PO}_2)} = \frac{10 \text{ g}}{104,1 \text{ g/mol}} = 0,096 \text{ mol}$$

Poiché si producono tre moli di ipofosfito di potassio usando tre moli di idrossido di sodio e una mole di fosforo bianco, abbiamo che:

$$\begin{aligned} n(\text{KOH}) &= n(\text{KH}_2\text{PO}_2) = 0,096 \text{ mol} \\ n(\text{P}_4) &= \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{3} = \frac{0,096}{3} = 0,032 \text{ mol} \end{aligned}$$

Otteniamo così:

$$\begin{aligned} q_g(\text{KOH}) &= n(\text{KOH}) \cdot PF(\text{KOH}) = 0,096 \text{ mol} \cdot 56,1 \text{ g/mol} = 5,39 \text{ g} \\ q_g(\text{P}_4) &= n(\text{P}_4) \cdot PF(\text{P}_4) = 0,032 \text{ mol} \cdot 124 \text{ g/mol} = 3,97 \text{ g} \end{aligned}$$

Nei problemi di **stechiometria**, ovvero nei problemi di calcolo delle quantità di sostanza che intervengono nelle reazioni chimiche, è possibile che una delle sostanze reagenti fissate sia fornita in quantità superiore rispetto a quella prevista dalle proporzioni dell'equazione chimica. In questo caso si parla di *reattivo in difetto* o *reattivo limitante*, nel caso in cui la quantità di sostanza termina durante la reazione, e di *reattivo in eccesso* nel caso in cui la quantità di sostanza non reagisce completamente. Il procedimento per effettuare i calcoli stechiometrici in questo caso è:

1. riconoscere la sostanza che si comporta da reattivo limitante;
2. utilizzare questa informazione per
 - a) il calcolo delle moli e della quantità di sostanza dei prodotti,
 - b) il calcolo delle moli e della quantità di sostanza del reattivo in eccesso residuo.

Esercizio 6.9

È data la seguente reazione chimica, già bilanciata: $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$. Siano dati 100 g di ossigeno e 100 g di propano (C_3H_8). Determinare il reattivo limitante e la quantità di moli del reattivo in eccesso che non hanno reagito.

Soluzione: 100 g di reagenti corrispondono a

$$n(C_3H_8) = \frac{q_g(C_3H_8)}{PM(C_3H_8)} = \frac{100 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 2,27 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{q_g(O_2)}{PM(O_2)} = \frac{100 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 3,12 \text{ mol}$$

Consideriamo come fisso il numero di moli del propano. In base all'equazione chimica, per ogni mole di propano occorrono 5 moli di ossigeno per effettuare la reazione, quindi calcolo il numero di moli teoriche di ossigeno.

$$n_{\text{teoriche}}(O_2) = 5 \cdot n(C_3H_8) = 11,35 \text{ mol}$$

Abbiamo così scoperto che, per la quantità data, l'ossigeno si comporta da reattivo limitante. Calcoliamo ora la quantità dei prodotti finali ottenuti con 3,12 mol di ossigeno:

$$n(CO_2) = \frac{n(O_2)_{100 \text{ g}} \cdot 3}{5} = 1,87 \text{ mol}$$

$$n(H_2O) = \frac{n(O_2)_{100 \text{ g}} \cdot 4}{5} = 2,5 \text{ mol}$$

$$q_g(CO_2) = n(CO_2) \cdot PF(CO_2) = 82,3 \text{ g}$$

$$q_g(H_2O) = n(H_2O) \cdot PF(H_2O) = 45 \text{ g}$$

Calcoliamo ora il numero di moli di propano che in realtà hanno reagito e quelle rimaste, oltre alla quantità di sostanza non reagita.

$$n_{\text{reagite}}(C_3H_8) = \frac{1}{5}n(O_2) = 0,62 \text{ mol}$$

$$n_{\text{rimaste}}(C_3H_8) = n_{\text{totali}}(C_3H_8) - n_{\text{reagite}}(C_3H_8) = 1,65 \text{ mol}$$

$$q_g^{\text{rimasti}}(C_3H_8) = q_g^{\text{totali}}(C_3H_8) - q_g^{\text{reagite}}(C_3H_8) = 72,4 \text{ g}$$

Alle volte, di una sostanza non si conosce la formula, oppure se si conosce, si ignora il suo comportamento chimico.

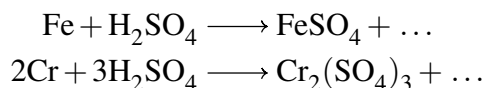
Per questo motivo, i chimici effettuano quelle che vengono denominate **analisi indirette**, ovvero una serie di reazioni chimiche con varie sostanze note in modo da ottenere infor-

mazioni sui reagenti o sui prodotti finali. Questa analisi trova il suo utilizzo maggiore per la scoperta delle quantità di sostanza di una miscela.

Esercizio 6.10

Data una miscela di 10 g di ferro e di cromo, sia fatta reagire con acido solforico in eccesso, ottenendo solfato ferroso e solfato cromico, la cui somma è 28,26 g. Determinare le quantità di ferro e di cromo nella miscela e la composizione percentuale in peso della miscela.

Soluzione: Scriviamo le due equazioni chimiche e bilanciamole.



Sappiamo che la quantità di sostanza del ferro sommata alla quantità di sostanza del cromo è pari a 10 g, quindi

$$\begin{aligned}x &= q_g(\text{Fe}), y = q_g(\text{Cr}) \\ x + y &= 10\end{aligned}$$

Sappiamo inoltre che la quantità di sostanza del solfato ferroso, sommata alla quantità del solfato cromico, mi dà 28,26 g. Cerchiamo di esprimere queste quantità in funzione delle quantità di ferro e cromo:

$$\begin{aligned}n(\text{Fe}) &= \frac{q_g(\text{Fe})}{PA(\text{Fe})} = \frac{x}{55,8} \\ n(\text{FeSO}_4) &= n(\text{Fe}) \\ q_g(\text{FeSO}_4) &= n(\text{FeSO}_4) \cdot PF(\text{FeSO}_4) = \frac{x}{55,8} \cdot 151,8 \\ n(\text{Cr}) &= \frac{q_g(\text{Cr})}{PA(\text{Cr})} = \frac{y}{52} \\ n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) &= \frac{1}{2}n(\text{Cr}) \\ q_g(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) &= n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot PF(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{y}{2 \cdot 52} \cdot 392\end{aligned}$$

Otteniamo così l'equazione:

$$\frac{x}{55,8} \cdot 151,8 + \frac{y}{2 \cdot 52} \cdot 392 = 28,26$$

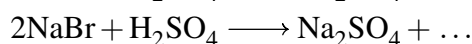
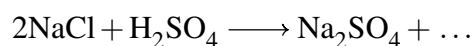
Ponendo a sistema le due equazioni otteniamo:

$$\begin{cases} x = 8,98 \text{ g} \\ y = 1,02 \text{ g} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 89,8\% \\ y = 10,2\% \end{cases}$$

Esercizio 6.11

Sia data una miscela di 8 g di cloruro di sodio e bromuro di sodio. Facendola reagire con acido solforico in eccesso, si ottengono 5,95 g di solfato di sodio. Determinare composizione della miscela e composizione percentuale in peso.

Soluzione: Scriviamo le due equazioni chimiche e bilanciamole.



Sappiamo che la quantità di sostanza del cloruro di sodio, sommata alla quantità di sostanza del bromuro di sodio, mi dà 8 g, quindi:

$$\begin{aligned} x &= q_g(\text{NaCl}), y = q_g(\text{NaBr}) \\ x + y &= 8 \end{aligned}$$

Sappiamo inoltre che la quantità di sostanza del solfato di sodio, ottenuta da entrambe le reazioni chimiche, è 28,26 g. Cerchiamo di esprimere queste quantità in funzione delle quantità di cloruro di sodio e bromuro di sodio:

$$\begin{aligned} n(\text{NaCl}) &= \frac{q_g(\text{NaCl})}{PA(\text{NaCl})} = \frac{x}{58,45} \\ n_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= \frac{1}{2}n(\text{NaCl}) \\ q_g(\text{Na}_2\text{SO}_4)^1 &= n_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot PF(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{x}{2 \cdot 58,45} \cdot 142 \\ n(\text{NaBr}) &= \frac{q_g(\text{NaBr})}{PA(\text{NaBr})} = \frac{y}{102,9} \\ n_2(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= \frac{1}{2}n(\text{NaBr}) \\ q_g(\text{Na}_2\text{SO}_4)^2 &= n_2(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot PF(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{y}{2 \cdot 102,9} \cdot 142 \end{aligned}$$

Otteniamo così l'equazione:

$$\frac{x}{2 \cdot 58,45} \cdot 142 + \frac{y}{2 \cdot 102,9} \cdot 142 = 5,95$$

Ponendo a sistema le due equazioni otteniamo:

$$\begin{cases} x = 0,81 \text{ g} \\ y = 7,19 \text{ g} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 10,12\% \\ y = 89,88\% \end{cases}$$

6.3.1 Bilanciamento di una reazione di ossido-riduzione

Il bilanciamento di un'equazione chimica rappresentante una reazione di ossido-riduzione non è semplice come può essere quello di un'equazione chimica rappresentante una reazione normale. Per le reazioni redox bisogna tenere conto che il numero totale di elettroni ceduti dall'elemento che si ossida deve essere uguale al numero di elettroni acquistati dall'elemento che si riduce.

Il bilanciamento avviene semplicemente se si seguono questi 5 passaggi:

1. stabilire il numero di ossidazione di tutti gli elementi coinvolti nella reazione;

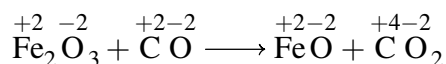
2. individuare l'elemento che si ossida e l'elemento che si riduce, e scrivere le *semi-reazioni* (delle reazioni che riguardano singolarmente il processo di ossidazione e quello di riduzione);
3. bilanciare il numero di elettroni acquistati e ceduti durante le semireazioni, stabilendo così il numero di atomi ossidati e ridotti;
4. utilizzare i valori relativi al numero di atomi ossidati e ridotti come coefficiente stechiometrico delle specie chimiche che si ossidano e si riducono;
5. bilanciare gli elementi non coinvolti nelle semireazioni, in modo da rispettare il principio della conservazione della massa. Gli atomi di idrogeno e di ossigeno vanno bilanciati per ultimi.

Esercizio 6.12

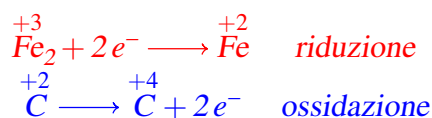
Bilancia la seguente equazione chimica.



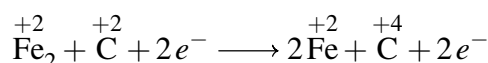
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



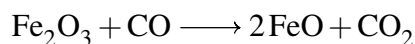
Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

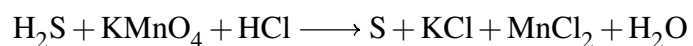


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

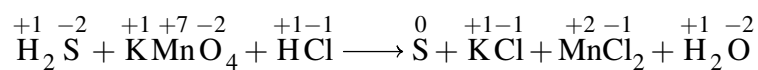


Esercizio 6.13

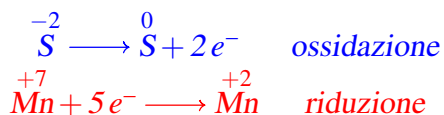
Bilancia la seguente equazione chimica.



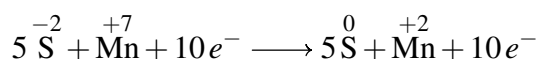
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



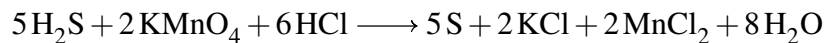
Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

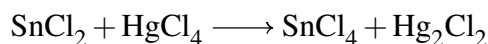


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

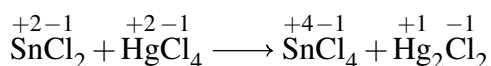


Esercizio 6.14

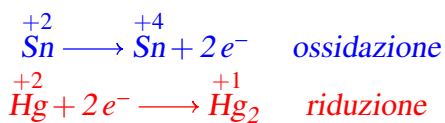
Bilancia la seguente equazione chimica.



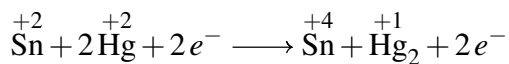
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

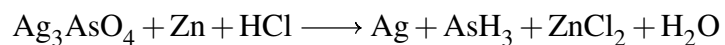


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

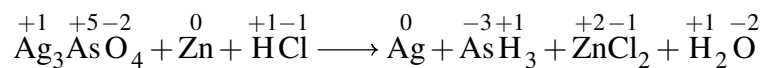


Esercizio 6.15

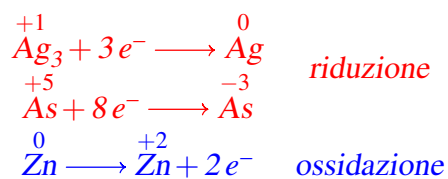
Bilancia la seguente equazione chimica.



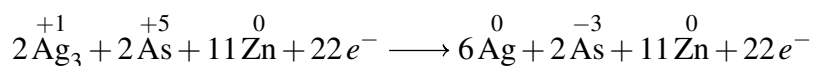
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



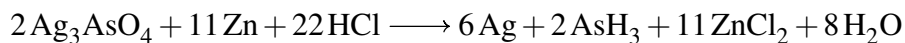
Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

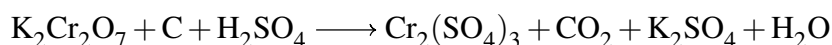


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

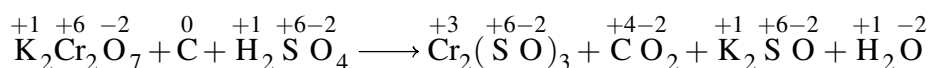


Esercizio 6.16

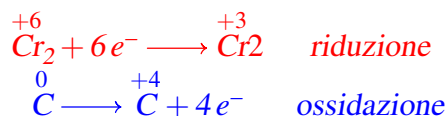
Bilancia la seguente equazione chimica.



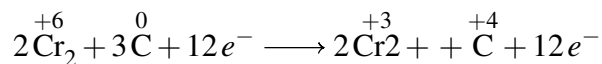
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



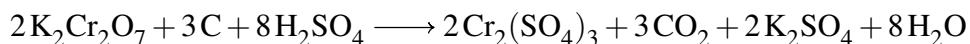
Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

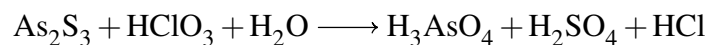


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

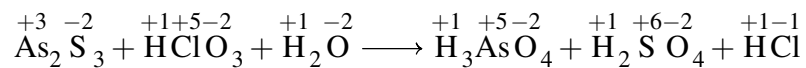


Esercizio 6.17

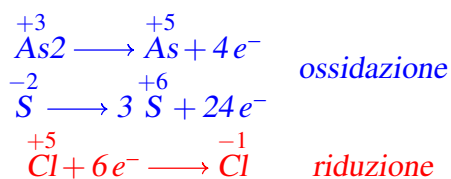
Bilancia la seguente equazione chimica.



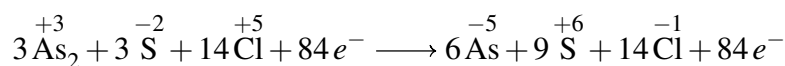
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.

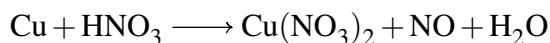


Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.

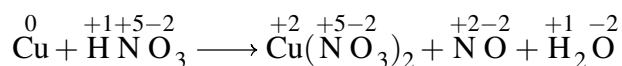


Esercizio 6.18

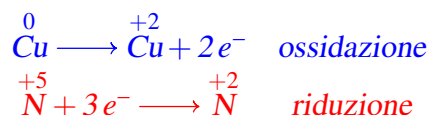
Bilancia la seguente equazione chimica.



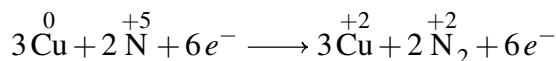
Soluzione: Scriviamo i numeri di ossidazione di ciascun elemento chimico per controllare se è una equazione redox.



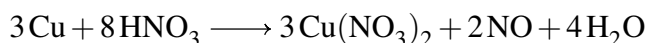
Scriviamo ora le semireazioni.



Assembliamo le semireazioni e le bilanciamo.



Completiamo il bilanciamento dell'equazione chimica.



6.4 Rappresentazione delle equazioni chimiche

1. Molecolare
2. Ionica
3. Ionica netta

Capitolo 7

La termochimica

Ci occupiamo ora di studiare le variazioni di energia che avvengono durante una trasformazione chimica (vale a dire una reazione chimica) o fisica (cioè durante un cambiamento di stato). Per fare ciò iniziamo a occuparci di quel ramo della fisica denominato *termodinamica*.

7.1 Concetti di base della termodinamica

L'oggetto di studio della **termodinamica** sono gli insiemi formati da un numero elevatissimo di particelle, ovvero macroscopici. La termodinamica riesce a determinare, quindi, la variazione di calore che avviene durante una trasformazione e la sua spontaneità, ma non riesce a determinare, con gli strumenti che ha, il tempo necessario per questa trasformazione.

L'oggetto di studio della termodinamica prende il nome di **sistema termodinamico**, ciò che circonda il sistema prende il nome di **ambiente**. L'insieme di sistema e ambiente, ovvero tutta la materia, prende il nome di **universo**.

Il sistema e l'ambiente possono interagire tra di loro mediante scambio di energia e/o materia. In base a ciò, possiamo definire un sistema:

- *isolato* rispetto all'ambiente se non c'è alcuna interazione tra sistema e ambiente;
- *chiuso* se avviene uno scambio di energia tra sistema e ambiente, ma non di materia;
- *aperto* se avviene sia scambio energetico sia di materia tra sistema e ambiente.

Per descrivere un sistema sono necessarie una serie di variabili che rappresentano ognuna una grandezza, come pressione, volume, temperatura, massa, composizione chimica. Tutte queste variabili prendono il nome di **variabili di stato**. L'insieme dei valori che assumono in un dato istante indica lo **stato di un sistema**.

Le variabili di stato possono essere *estensive* (rappresentano proprietà globali, legate alla dimensione del sistema, come il volume o la massa; sono additive) o *intensive* (rappresentano proprietà che non dipendono dalle dimensioni, come temperatura o densità). Il numero di variabili di stato necessarie per descrivere un sistema dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche.

Lo stato in cui si trova il sistema prima di una trasformazione è detto **stato iniziale**, mentre lo stato in cui si trova un sistema dopo la trasformazione è detto **stato finale**. Il

passaggio dallo stato iniziale allo stato finale prende il nome di **processo**. Quando i valori delle variabili di stato non variano nel tempo, il sistema si dice in **equilibrio**.

Per determinare la variazione delle variabili di stato, si possono definire delle **funzioni di stato** (dette anche *equazioni di stato*) che non dipendono dagli stati intermedi attraverso i quali è passato un processo, ma dalle caratteristiche dello stato iniziale e dello stato finale.

Infine, nella termodinamica, possiamo distinguere **processi reversibili** (compiuti in maniera tale che le funzioni di stato che rappresentano due istanti successivi del processo differiscono di valori infinitesimi e siano in equilibrio) e **processi irreversibili**. La caratteristica principale è che i processi reversibili sono lentissimi, mentre i processi irreversibili avvengono in un tempo finito.

La termodinamica si basa su alcuni principi, i cosiddetti **principi della termodinamica**, che hanno carattere estremamente generale. A essi sono soggetti tutti i sistemi che esistono in natura, indipendentemente dalla loro complessità e dai fenomeni che avvengono al loro interno. La loro descrizione sarà fatta in seguito.

Una delle funzioni di stato principali nel nostro studio è quella dell'**energia interna** (ΔU). L'energia interna di un sistema rappresenta il contenuto di energia posseduto da un sistema, ovvero la somma dell'energia cinetica delle particelle che lo costituiscono e dell'energia potenziale dovuta alle interazioni tra di loro.

Siccome è una funzione di stato, non è possibile determinare il valore assoluto di un certo stato del sistema mediante misurazioni sperimentali, ma solo la variazione di questa variazione tra i due stati. Se l'energia interna posseduta dallo stato finale è maggiore di quella posseduta dallo stato iniziale, occorre fornire energia affinché il processo avvenga; al contrario, se l'energia interna posseduta dallo stato finale è minore di quella posseduta dallo stato iniziale, la trasformazione libererà energia nell'ambiente. Questa energia che viene fornita o liberata appare sotto forma di **calore** (per conduzione o per irraggiamento) o sotto forma di **lavoro** (ovvero le altre forme di trasferimento di energia).

Per quanto riguarda i trasferimenti di energia sotto forma di lavoro, consideriamo che le forme di lavoro più studiate nella termodinamica sono il *lavoro elettrico* e il *lavoro meccanico* (o lavoro di pressione-volume). Per semplificare la spiegazione, supponiamo che l'unica forma di lavoro presente è quello meccanico. Dalla meccanica sappiamo che il lavoro è il prodotto scalare della forza agente sul sistema per lo spostamento, cioè la variazione del volume del sistema ($dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$). Nel caso rappresentato nella Figura 7.1, lo spostamento ha la stessa direzione della forza, quindi il lavoro assume valore pari a $dW = F \cdot dx$. Per convenzione, il lavoro così ottenuto ha segno positivo se forza e spostamento hanno lo stesso verso, quindi avviene un lavoro di espansione che viene compiuto dal sistema sull'ambiente, mentre ha segno negativo se lavoro e spostamento hanno segno opposto e avviene un lavoro di compressione che viene compiuto dall'ambiente sul sistema.

Sempre dalla meccanica, sappiamo che la forza corrisponde anche al prodotto tra la pressione agente sul sistema per l'area di azione ($F = P \cdot A$), quindi il lavoro compiuto è definibile come $dW = P \cdot A \cdot dx = P \cdot dV$. Quest'ultima espressione corrisponde all'espressione del lavoro meccanico compiuto o subito da un sistema gassoso a pressione costante.

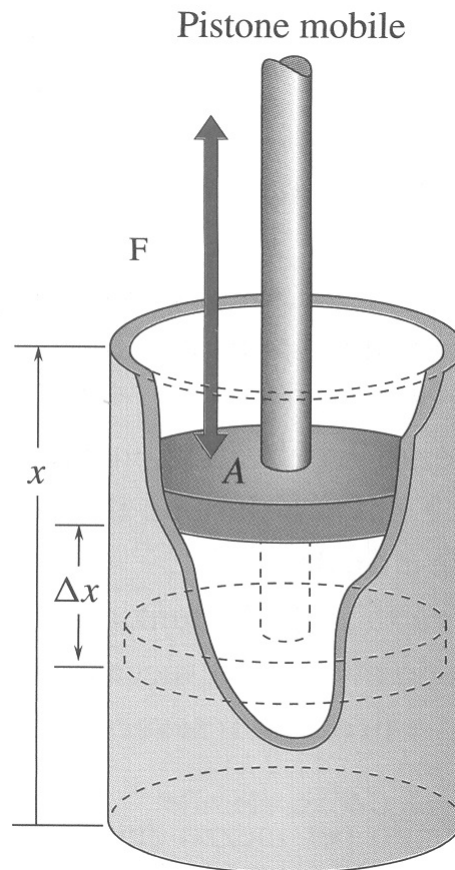


Figura 7.1: Lavoro meccanico

Tutti i lavori meccanici svolti da un sistema in queste condizioni hanno questa espressione.

Per quanto riguarda i trasferimenti di energia sotto forma di calore, sappiamo che avvengono quando tra il sistema e l'ambiente esiste una differenza di temperatura.

Il passaggio di calore tra il sistema e l'ambiente è definito dal **principio zero della termodinamica** il quale afferma

se il corpo A è in equilibrio termico con un corpo C e anche un altro corpo B è in equilibrio termico con C , allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.

Il calore (che corrisponde a energia in transito tra due corpi che si trovano a diversa temperatura), quindi, fluisce sempre e spontaneamente da zone a temperatura maggiore verso zone a temperatura minore.

Analiticamente è possibile calcolare il calore come $Q = C \cdot \Delta T$, dove C rappresenta la **capacità termica** del corpo, che è la grandezza che misura quanta energia è necessaria per aumentare di 1 K (o di 1 °C, che è la stessa cosa) la temperatura del corpo. La capacità termica è proporzionale alla massa e si determina come $C = c \cdot m$, dove c rappresenta il **calore specifico** della sostanza di formazione del corpo; il calore specifico si definisce come la quantità di energia che è necessaria per innalzare di 1 K la temperatura di 1 kg di una determinata sostanza.

Le unità di misura del calore sono il *joule* (J), che rappresenta il lavoro compiuto da una forza di 1 N che sposta il punto di 1 m, oppure la *caloria* (cal), che rappresenta la quantità di calore necessaria per far innalzare la temperatura di un grammo di acqua da 14,5 °C a 15,5 °C.

Poiché il calore è un tipo di energia, in base al principio di conservazione dell'energia definito dalla meccanica, anche il calore si dovrà conservare. Esiste un principio della termodinamica, denominato **primo principio della termodinamica** che, in pratica, è un'estensione della legge di conservazione dell'energia meccanica; il principio afferma

l'energia di un sistema, durante un processo, si trasforma sempre, non si crea e non si dissipa.

Un'altra formulazione del primo principio è

$$Q = W + \Delta U \quad (7.1)$$

In altri termini, la quantità di calore di un sistema è data dal lavoro compiuto dalle sue particelle e dall'energia interna del sistema. Se questa quantità è positiva, vuol dire che il calore si trasferisce dall'ambiente al sistema e il processo si dice **endotermico**; se quella quantità è negativa, vuol dire che il calore è trasferito dal sistema all'ambiente e il processo si dice **esotermico**.

La termodinamica, in base al primo principio, distingue quattro tipi di trasformazioni:

- le **trasformazioni isocore** sono quelle che avvengono a volume costante e quindi lavoro nullo e la quantità di calore scambiato corrisponde solamente alla differenza di energia interna del sistema ($Q_V = \Delta U$);
- le **trasformazioni isobare** sono quelle che avvengono a pressione costante, quindi la quantità di calore scambiato è $Q_P = P\Delta V + \Delta U$;
- le **trasformazioni adiabatiche** sono quelle in cui non c'è scambio di calore tra il sistema e l'ambiente e la differenza di energia interna del sistema è pari al lavoro compiuto ($\Delta U = -W$);
- le **trasformazioni isoterme** sono quelle che avvengono a temperatura costante.

Dalla espressione matematica del primo principio della termodinamica ricaviamo che

$$\Delta U = Q - W$$

In questo modo, nel caso di trasformazione isobara, abbiamo che

$$\begin{aligned} \Delta U = Q_P - W &\Rightarrow (U_B - U_A) = Q_P - P(V_B - V_A) \Rightarrow \\ &\Rightarrow Q_P = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \end{aligned}$$

Possiamo quindi definire una nuova funzione di stato, denominata **entalpia** (ΔH) che rappresenta la quantità di calore che il sistema scambia con l'ambiente a pressione costante.

$$\Delta H = Q_P \quad (H = U + PV) \quad (7.2)$$

L'unità di misura dell'entalpia, essendo energia, è il joule o la caloria. Possiamo quindi affermare che se la trasformazione è esotermica la differenza di entalpia è negativa, mentre se la trasformazione è endotermica la differenza di entalpia è positiva.

Sia l'energia interna di un sistema che l'entalpia rappresentano, quindi, il calore liberato o assorbito da un sistema durante una trasformazione. Nel caso di trasformazioni chimiche, quindi di trasformazioni in condizioni isobare, si utilizza, come abbiamo detto, la variazione di entalpia per indicare questa variazione di calore.

Quella parte di termodinamica che si occupa di studiare la variazione di entalpia, quindi il calore liberato o assorbito da un sistema nel corso di una trasformazione chimica, prende il nome di **termochimica**. La variazione di entalpia di un sistema dove ha luogo una generica reazione chimica condotta a temperatura costante è detta **entalpia di reazione**. L'entalpia di reazione dipende, oltre che dalla natura della reazione, anche dalla quantità di reagenti che si trasformano e dallo stato fisico di reagenti e prodotti finali.

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

$$\Delta H_R = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = (\gamma H_C + \delta H_D) - (\alpha H_A + \beta H_B)$$

L'entalpia di reazione ha significato se s'indica insieme alla reazione cui si riferisce, essendo così note le quantità delle sostanze che intervengono, la temperatura cui avviene la reazione, la pressione e il volume occupato.

Se solamente una mole della sostanza di riferimento viene consumata o prodotta a seguito della reazione avvenuta a temperatura e pressione costante, l'entalpia di reazione prende il nome di **entalpia molare di reazione** ($\Delta \bar{H}_R$). L'unità di misura nel Sistema Internazionale dell'entalpia molare di reazione è il *chilojoule per mole* (kJ/mol), ma viene anche riconosciuta la *chilocaloria per mole* (kcal/mol).

Infine, se la reazione avviene a temperatura e pressione standard (25 °C e 1 atm), ovvero se sia i reagenti sia i prodotti finali si trovano a temperatura e pressione standard, e la sostanza di riferimento è pura e si trova in condizioni stabili, l'entalpia di reazione prende il nome di **entalpia standard di reazione** (ΔH_R°). Combinando tutto ciò, possiamo definire l'entalpia molare standard di reazione ($\Delta \bar{H}_R^\circ$).

Ad alcune particolari reazioni sono associati particolari valori di entalpia molare standard di reazione. Si definisce *reazione di formazione* di un composto quella reazione che ha per reagenti gli elementi che compongono la sostanza di riferimento e per prodotto finale una sola mole di sostanza di riferimento e nient'altro. L'entalpia di reazione, in condizioni standard, associata a questa reazione prende il nome di **entalpia molare standard di formazione** ($\Delta \bar{H}_f^\circ$).

Esempio 7.1

Esprimere l'entalpia molare standard di formazione della reazione $H_2 + C + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow H_2CO_3$.

Soluzione:

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(H_2CO_3) = \bar{H}^\circ(H_2CO_3) - \left[\bar{H}^\circ(H_2) + \bar{H}^\circ(C) + \frac{3}{2} \bar{H}^\circ(O_2) \right]$$

Esempio 7.2

Data la reazione $CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O$, determinare l'entalpia molare standard di reazione.

Soluzione:

$$\begin{aligned}
\Delta \bar{H}_R^\circ &= [\bar{H}^\circ(\text{CO}_2) + 2\bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\bar{H}^\circ(\text{CH}_4) + 2\bar{H}^\circ(\text{O}_2)] = \\
&= [\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CO}_2) + \bar{H}^\circ(\text{C}) + \bar{H}^\circ(\text{O}_2) + 2\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\bar{H}^\circ(\text{H}_2) + \bar{H}^\circ(\text{O}_2)] + \\
&\quad - [\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CH}_4) + \bar{H}^\circ(\text{C}) + 2\bar{H}^\circ(\text{H}_2) + \bar{H}^\circ(\text{O}_2)] = \\
&= \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CH}_4)
\end{aligned}$$

In base a questi esempi, occorre sottolineare due fatti.

Il primo è che, sperimentalmente, non si può determinare con precisione il valore assoluto dell'entalpia delle sostanze dello stato finale ed iniziale di un processo, ma solamente la variazione dell'entalpia. Il secondo è che, per convenzione, *l'entalpia molare degli elementi nei loro stati standard assume valore pari a zero*; ecco perché, nel secondo esempio, l'entalpia dell'ossigeno si può non considerare. Applicando, inoltre, questa regola al primo esempio e generalizzandola, possiamo affermare che l'entalpia molare standard di una sostanza è pari all'entalpia molare standard di formazione della sostanza stessa.

Esercizio 7.1

Data la reazione $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$, determinare l'entalpia molare standard di reazione, sapendo che

$$\bar{H}^\circ(\text{CaCO}_3) = -1202 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{H}^\circ(\text{SO}_3) = -296 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{H}^\circ(\text{CaSO}_4) = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{H}^\circ(\text{CO}_2) = -1432 \text{ kJ/mol}$$

Soluzione:

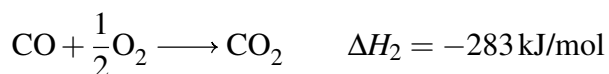
$$\Delta \bar{H}_R^\circ = [\bar{H}^\circ(\text{CaSO}_4) + \bar{H}^\circ(\text{CO}_2)] - [\bar{H}^\circ(\text{CaCO}_3) + \bar{H}^\circ(\text{SO}_3)] = -354 \text{ kJ/mol}$$

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la sua variazione dipende solamente dai reagenti e dai prodotti finali (ovvero dalla situazione iniziale e finale) e non dal percorso seguito per passare dai reagenti ai prodotti finali, indipendentemente dagli stati intermedi attraverso cui il sistema passa. Questa proprietà è nota come **legge di Hess**.

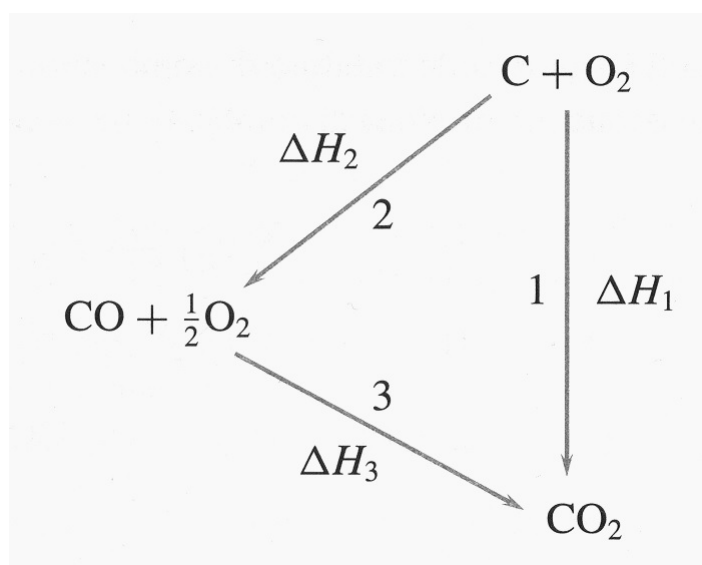
Vediamo una sua applicazione.

Esercizio 7.2

Determinare l'entalpia molare standard di formazione del monossido di carbonio ($\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$) sapendo che



Soluzione: In base alla legge di Hess, non è importante il percorso che si segue per ottenere l'entalpia di reazione, quindi:



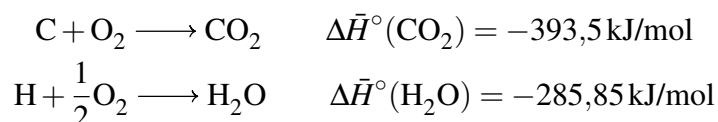
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

Si definisce *reazione di combustione* una reazione che ha per reagenti una mole del composto di riferimento e ossigeno e per prodotti finali anidride carbonica e acqua, in genere. L'entalpia molare standard di questa reazione prende il nome di **entalpia molare standard di combustione** ($\Delta \bar{H}_{\text{comb}}^\circ$).

È possibile determinare l'entalpia di formazione di una sostanza in maniera algebrica conoscendo la sua entalpia di combustione.

Esercizio 7.3

Determinare l'entalpia molare standard di formazione del benzene sapendo che



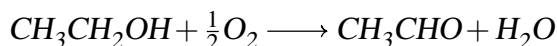
Soluzione: In base alla legge di Hess, possiamo determinare:

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= [6\bar{H}^\circ(\text{CO}_2) + 3\bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta \bar{H}_{\text{comb}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) \\ \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) &= 6\bar{H}^\circ(\text{CO}_2) + 3\bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta \bar{H}_{\text{comb}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 83 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

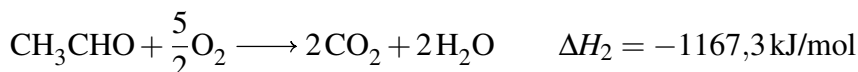
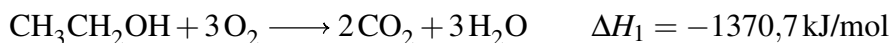
Come abbiamo detto, l'entalpia rappresenta la quantità di calore sprigionata o assorbita durante una reazione dal sistema. Vediamo ora un esempio di ciò.

Esercizio 7.4

Determinare la quantità di calore assorbito dal sistema derivante dalla reazione



sapendo che



Soluzione: Sappiamo che $Q = \Delta H_x$, quindi, in base alla legge di Hess:

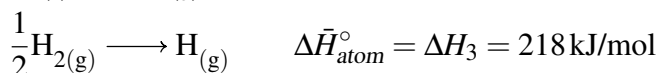
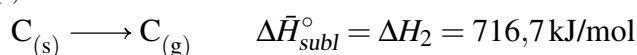
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -203,4 \text{ kJ/mol}$$

Anche a particolari trasformazioni fisiche sono associate variazioni dell'entalpia. Ad esempio, si definisce **entalpia di sublimazione** (ΔH_{subl}) la quantità di calore necessaria per portare una mole di sostanza cristallina direttamente allo stato gassoso, mentre si definisce **entalpia molare standard di atomizzazione** ($\Delta \bar{H}_{\text{atom}}^\circ$) la quantità di calore necessaria per portare una mole di atomi di un elemento dal suo stato più stabile in condizioni standard allo stato di gas monoatomico in condizioni standard; corrisponde all'entalpia di sublimazione calcolata in condizioni standard.

Mediante l'entropia è possibile determinare anche una stima dell'energia di legame di una molecola.

Esercizio 7.5

Determinare l'energia media di legame C–H nella molecola del metano ($\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) sapendo che



Soluzione: Sappiamo che $4E(\text{C–H}) = \Delta H_x$, quindi, in base alla legge di Hess:

$$\Delta H_1 + \Delta H_x = \Delta H_2 + 4\Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_2 + 4\Delta H_3 - \Delta H_1 = 1663,6 \text{ kJ/mol}$$

$$E(\text{C–H}) = \frac{\Delta H_x}{4} = 415,9 \text{ kJ/mol}$$

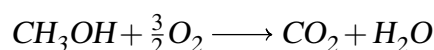
Esercizio 7.6

Determinare l'entalpia di formazione del metanolo sapendo che 1 l di metanolo allo stato liquido, la cui densità è 0,793 g/cm, produce un calore pari a $4,23 \cdot 10^6$ cal e che

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CO}_2) = -94,05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -68,32 \text{ kcal/mol}$$

Soluzione: La reazione è:



$$q_g(\text{CH}_3\text{OH}) = d \cdot V = 0,793 \cdot 1000 = 793 \text{ g}$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{q_g(\text{CH}_3\text{OH})}{PF(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{793}{32} = 24,78 \text{ mol}$$

$$24,78 \text{ mol} : 4,23 \cdot 10^6 \text{ cal} = 1 \text{ mol} : x \text{ cal} \Rightarrow x = 170,7 \text{ kcal/mol}$$

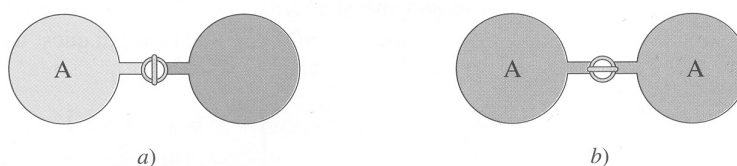
$$\Delta \bar{H}_R^\circ = \Delta \bar{H}_{\text{comb}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -\bar{Q}(\text{CH}_3\text{OH}) = -170,7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta \bar{H}_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta \bar{H}_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta \bar{H}_{\text{comb}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -59,99 \text{ kcal/mol}$$

La prima legge della termodinamica permette di quantificare i trasferimenti di energia che accompagnano le trasformazioni chimiche, ma non consente di determinarne la spontaneità. Un primo tentativo di fornire un criterio generale utile per stabilire la spontaneità delle reazioni chimiche è dovuto al chimico francese Pierre Berthelot, il quale ipotizzò che tutte le reazioni spontanee fossero esotermiche.

Il cosiddetto **criterio di spontaneità di Berthelot** era quindi basato sul segno dell'entalpia di reazione, affermando che per valori di entalpia negativi la reazione chimica è spontanea, mentre per valori di entalpia positivi la reazione chimica non è spontanea. Ciò permetteva di spiegare numerosi processi, però vi si trovarono quasi subito delle eccezioni, ovvero dei processi che, pur non essendo esotermici, sono spontanei.

Si consideri, ad esempio, l'espansione di un gas in due contenitori, processo spontaneo che avviene per valori di entalpia prossimi allo zero, oppure il caso della fusione del ghiaccio alla temperatura di 0 °C o della solubilizzazione del sale da cucina in acqua, processi spontanei con valori di entalpia positivi (nel primo caso $\Delta H = 6,0 \text{ kJ/mol}$, nel secondo caso $\Delta H = 6,4 \text{ kJ/mol}$).



Come abbiamo affermato, il primo principio della termodinamica permette di determinare il calore di un sistema, ponendo come unico limite la conservazione totale dell'energia.

Per indicare come questo calore si trasformi però in lavoro, il primo principio non è di alcuna utilità. Infatti, sappiamo che il passaggio da lavoro a calore è sempre possibile ed è una trasformazione completa, mentre il passaggio da calore a lavoro avviene a volte ed è una trasformazione parziale, poiché una parte di calore è utilizzata per adeguare il sistema al lavoro da compiere. In pratica, il passaggio da lavoro a calore comporta il passaggio da un sistema più ordinato dal punto di vista microscopico a un sistema più disordinato.

Tutto ciò è affermato dal **secondo principio della termodinamica**.

Per dare una definizione pratica del secondo principio, bisogna basarsi sul *processo ciclico di Carnot*, o meglio su quella grandezza denominata **rendimento di un sistema** o

rendimento di una macchina termica

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_1} \quad (7.3)$$

dove W_{tot} è il lavoro prodotto dal sistema nel ciclo di Carnot e Q_1 è la quantità di calore iniziale nel sistema. Per com'è stato definito, il rendimento di un sistema è un numero puro, il cui valore è sempre minore di 1 (ovvero la resa massima è sempre minore del 100%).

Dal punto di vista teorico, esistono due enunciati del secondo principio della termodinamica.

Il primo, formulato dal fisico tedesco Rudolf Clausius, enuncia che

è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo,

ovvero il calore non passa mai spontaneamente dai corpi freddi a quelli caldi; il flusso spontaneo del calore tende a livellare le temperature e mai ad accentuarne le differenze. Ciò decreta che una macchina frigorifera è un'eccezione a questo enunciato, perché trasporta calore da un corpo più freddo all'ambiente più caldo, prelevando energia elettrica dall'ambiente.

Il secondo enunciato del principio, formulato dal fisico inglese Lord Kelvin, afferma che

è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire una determinata quantità di calore da un'unica sorgente di calore e trasformarla integralmente in lavoro, mantenendo il sistema a temperatura costante.

Nel caso in cui si abbia un processo reversibile, possiamo effettuare alcune considerazioni. In questo caso, il rendimento di un sistema che passa da una temperatura iniziale a una temperatura finale più bassa è

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_i - T_f}{T_i} \quad (7.4)$$

Il rendimento ci dimostra che la temperatura è una grandezza indipendente dalla sostanza che si misura. Proprio il rendimento di un processo reversibile permette di determinare quella che è nota come **scala termodinamica** o *scala Kelvin* ($\frac{T_i - T_f}{T_i} = -1 - \frac{T_f}{T_i}$). Se la resa del processo tende a zero, allora la temperatura finale deve tendere al valore della temperatura iniziale.

Sfruttando i calcoli effettuati per la determinazione della scala termometrica, si può determinare una nuova funzione di stato, che indica lo stato di disordine di un sistema.

$$1 - \frac{T_f}{T_i} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_f} = \frac{Q_1}{T_i} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_i} - \frac{Q_2}{T_f} = 0$$

Questa nuova grandezza così trovata prende il nome di **entropia del sistema**.

$$dS = \frac{dQ_2}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{dQ_2}{T} \quad (7.5)$$

L'entropia è una grandezza valida solamente per i processi reversibili; per un processo irreversibile vale quell'espressione nota come **disuguaglianza di Clausius** ($\Delta S > \frac{Q_{\text{irr}}}{T}$).

Inoltre, per i processi adiabatici (senza scambio di calore e con differenza di entalpia nulla), la differenza di entropia è positiva.

Dal punto di vista statistico, l'entropia è una grandezza associata al disordine del sistema. Un sistema, infatti, si definisce *ordinato* se i suoi componenti sono collocati in punti ben precisi dello spazio a livelli energetici identici. Da questa definizione, capiamo che il disordine del sistema può essere *posizionale* (riguardante quindi la posizione nello spazio delle particelle di materia) e *termico* (riguardante la distribuzione dell'energia termica tra tali particelle). In base a tutto ciò, possiamo quindi affermare che un processo avviene spontaneamente se provoca una distribuzione più disordinata della materia o se provoca il trasferimento di calore da zone a temperatura alta a zone a temperatura bassa.

Un terzo enunciato del secondo principio della termodinamica riporta questi risultati, affermando che la variazione dell'entropia totale di un processo spontaneo deve essere sempre positiva, in altre parole che l'entropia dell'universo è in costante aumento.

Il termine **entropia totale** comprende sia l'entropia del sistema in esame sia quella dell'ambiente.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}, Q_{\text{sistema}} = -Q_{\text{ambiente}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{Q_{\text{sistema}}}{T} \stackrel{\text{isobara}}{=} \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Tramite questa formula, sembra che per stabilire la tendenza alla spontaneità di una reazione dobbiamo eseguire due calcoli per la variazione di entropia. Esiste però un metodo più semplice tramite un'unica relazione.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \Rightarrow -T\Delta S_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

La funzione così ottenuta prende il nome di **energia libera di Gibbs** ($\Delta G = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$), che rappresenta la differenza tra la quantità di calore scambiato in condizioni isobare tra l'ambiente e il sistema e la quantità di energia utilizzata per modificare il disordine termico del sistema.

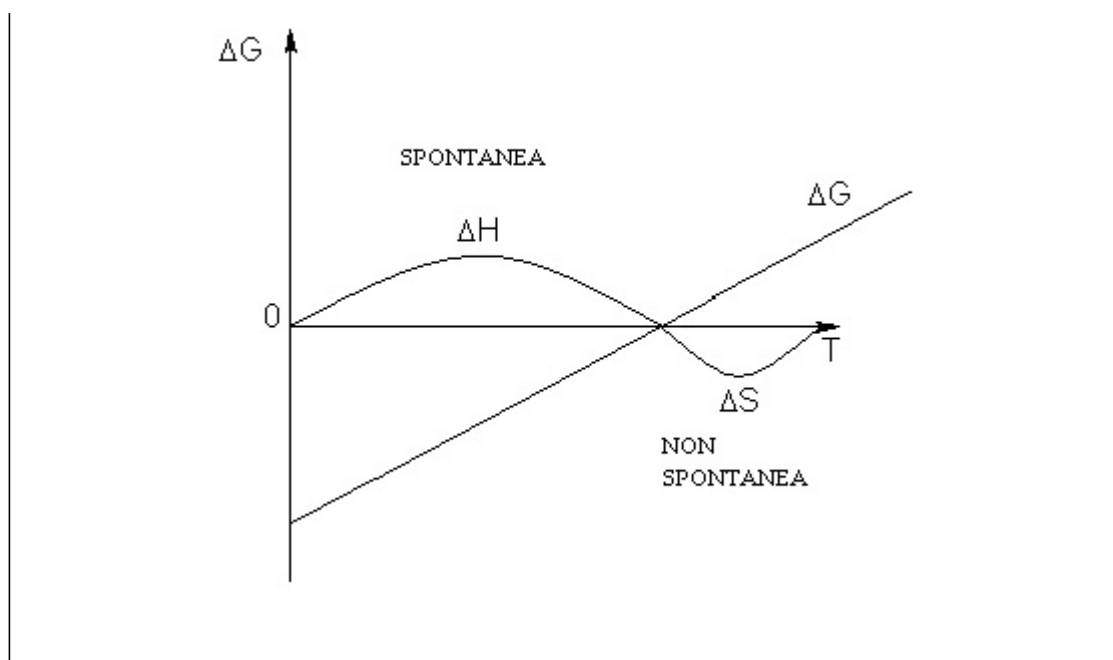
L'energia libera di Gibbs rappresenta quindi la relazione che permette di determinare la spontaneità di una reazione. Infatti, se la differenza di energia libera è negativa, il processo sarà spontaneo; se la differenza di energia libera è positiva, il processo sarà non spontaneo; se la differenza di energia libera è nulla, il sistema si trova all'equilibrio.

Esercizio 7.7

Data la reazione $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(l)}$, determinare qualitativamente la differenza di entalpia molare e di entropia molare della reazione e disegnare il grafico della variazione dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura.

Soluzione: Poiché vi è formazione di legami in questa reazione, possiamo affermare che la variazione di entalpia molare standard della reazione è negativa, giacché è un processo esotermico. La formazione di legami porta a una riduzione del disordine del sistema, quindi a un valore dell'entropia molare standard del processo negativo.

Secondo queste considerazioni, possiamo affermare che, per valori di temperatura bassa, la differenza di energia libera è negativa, mentre per valori di temperatura alta, la differenza di energia libera è positiva. Il grafico è:



7.2 Il calore di reazione

7.3 I sistemi e la loro descrizione

7.3.1 L'entalpia e il calore di reazione

7.4 Le leggi della termochimica

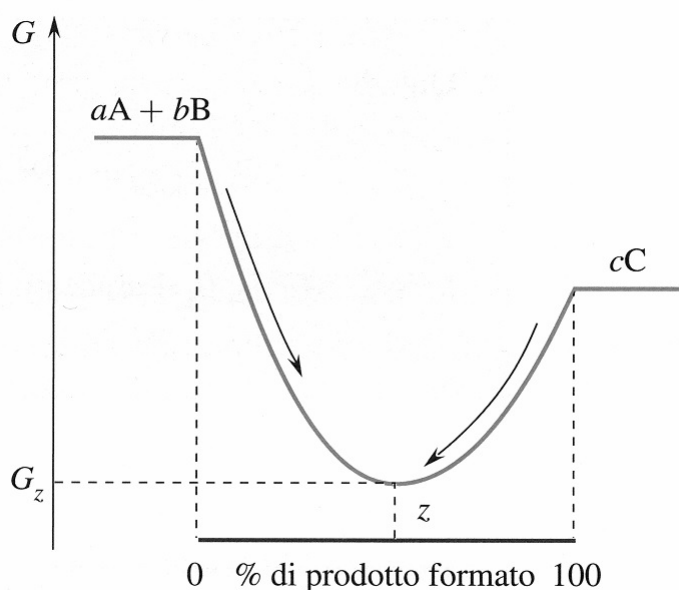
7.5 Energia di legame e calore di reazione

7.6 La spontaneità delle reazioni chimiche

Capitolo 8

L'equilibrio chimico

Abbiamo detto che l'energia libera di Gibbs rappresenta l'indice di spontaneità di una reazione chimica. Si può dimostrare che questo valore diminuisce, al variare della composizione del sistema, secondo un andamento a U (in condizioni isoterme) che presenta un minimo a una data composizione.



Bisogna fare una piccola precisazione prima di continuare questo discorso. Sappiamo che l'energia libera è una funzione di stato; come tale, quindi, non è possibile determinare il suo valore assoluto per una data sostanza, ma solamente la differenza rispetto tra una condizione iniziale e una condizione finale, scelte come riferimento.

Prendiamo il caso ora di una generica reazione $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D$ e ipotizziamo che si possa compiere la reazione opposta, ovvero ottenere i reagenti dai prodotti. La reazione reagenti-prodotti tenderà a procedere spontaneamente fino a raggiungere un valore minimo di energia libera, per cui la reazione sembra apparentemente fermarsi; la stessa cosa avviene anche per la reazione prodotti-reagenti.

Quando l'energia libera raggiunge il suo valore minimo, quindi, la miscela è composta da una certa quantità di reagenti e una certa quantità di prodotti e nel sistema si è realizzata la condizione di **equilibrio chimico**. In questa condizione le reazioni sembrano apparente-

mente ferme, ma in realtà avvengono, in misura tale da lasciare inalterata la composizione del sistema; ci si trova quindi anche in una condizione di **equilibrio dinamico**.

8.1 Legge dell'equilibrio chimico

Una reazione che si trova all'equilibrio si scrive $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ e prende il nome di **reazione di equilibrio**. La doppia freccia sta a indicare che la reazione avviene in entrambe le direzioni, ovvero che è **reversibile**: la reazione *diretta* (da sinistra a destra) e la reazione *inversa* (da destra a sinistra) avvengono quindi contemporaneamente. Possiamo dimostrare, grazie all'energia libera, che ogni sistema nel quale può avvenire una trasformazione chimica tende a raggiungere un suo stato di equilibrio caratteristico, che dipende dalla natura dei reagenti e dei prodotti finali, dalle loro concentrazioni e dalla temperatura del sistema.

Questa dimostrazione, che omettiamo, ottiene come risultato l'enunciato della **legge dell'equilibrio chimico**, la quale afferma che

al raggiungimento dell'equilibrio chimico e a temperatura costante, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti, ciascuna elevata per il proprio coefficiente stechiometrico, e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna elevata per il proprio coefficiente, è costante.

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (8.1)$$

Nel caso in cui le sostanze si trovano tutte allo stato gassoso, la legge dell'equilibrio chimico può essere riformulata nel seguente modo:

il rapporto tra le pressioni parziali dei prodotti finali, ciascuna elevata per il coefficiente stechiometrico della sostanza, e le pressioni parziali dei reagenti, ciascuna elevata per il coefficiente stechiometrico della sostanza, è costante.

$$K_p = \frac{(P_C^0)^\gamma (P_D^0)^\delta}{(P_A^0)^\alpha (P_B^0)^\beta} \quad (8.2)$$

I valori K_c e K_p vengono detti **costanti di equilibrio** e sono sempre positivi. Se questi valori sono maggiori di uno, significa che vi sono più prodotti rispetto ai reagenti; se invece sono minori di uno, vi sono più reagenti rispetto ai prodotti nella situazione all'equilibrio. Se la costante è molto grande (superiore a 10^6), vi è una grande quantità di prodotti finali, quindi si può considerare come completa la reazione diretta; viceversa, se la costante è molto piccola (inferiore a 10^{-6}), vi è una grande quantità di reagenti, quindi si può considerare completa la reazione inversa. Per valori intermedi a questi due, il valore della costante di equilibrio dipende fortemente dalle composizioni dei reagenti e dei prodotti.

Esiste una relazione tra K_p , ovvero tra la costante d'equilibrio che considera le pressioni parziali di ogni singolo reagente e prodotto finale, e K_c , ovvero la costante d'equilibrio

brio che considera le concentrazioni di ogni singolo reagente e prodotto finale.

$$\begin{aligned}
 P_i^0 &= \frac{n_i RT}{V} \Rightarrow \\
 \Rightarrow K_p &= \frac{(P_C^0)^\gamma (P_D^0)^\delta}{(P_A^0)^\alpha (P_B^0)^\beta} = \frac{\left(\frac{n_C RT}{V}\right)^\gamma \left(\frac{n_D RT}{V}\right)^\delta}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^\alpha \left(\frac{n_B RT}{V}\right)^\beta} = \\
 &= \frac{[C]^\gamma [D]^\delta (RT)^{\gamma+\delta}}{[A]^\alpha [B]^\beta (RT)^{\alpha+\beta}} = K_c (RT)^\sigma \quad (\sigma = \gamma + \delta - \alpha - \beta) \quad (8.3)
 \end{aligned}$$

Quando la reazione, però, non si trova allo stato di equilibrio, come si fa a determinare quale sia il verso della reazione, ovvero quale tra la reazione diretta e quella inversa prevale. Per fare ciò, si valuta il rapporto tra le concentrazioni molari delle sostanze della reazione in un dato istante temporale t . Questo rapporto prende il nome di **quoziante di reazione** (Q).

$$Q = \frac{[C]_t^\gamma [D]_t^\delta}{[A]_t^\alpha [B]_t^\beta} \quad (8.4)$$

Se il valore del quoziante di reazione è minore di quello della costante di equilibrio, nel sistema c'è una concentrazione maggiore di reagenti che di prodotti finali; per portare il sistema all'equilibrio, l'eccesso di reagenti deve consumarsi, producendo una quantità maggiore di prodotto. La direzione della reazione, in questo caso, è quella della reazione diretta.

Se il valore del quoziante di reazione è maggiore di quello della costante di equilibrio, nel sistema c'è una concentrazione maggiore di prodotti che di reagenti; per portare il sistema all'equilibrio, l'eccesso di prodotti finali deve consumarsi, producendo una quantità maggiore di reagenti. La direzione della reazione, in questo caso, è quella della reazione inversa.

Se il valore del quoziante di reazione è lo stesso di quello della costante di equilibrio, il sistema si trova già in condizione di equilibrio.

Vediamo ora qualche esempio di reazioni di equilibrio.

Esercizio 8.1

Una mole di ammoniaca allo stato gassoso è contenuta in un volume di 5,0 l. Alla temperatura di 400 °C, la reazione $2 \text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ si trova in equilibrio e la concentrazione di azoto è di 0,086 mol/l. Determinare le costanti K_c e K_p .

Soluzione:

	moli NH_3	moli N_2	moli H_2
Inizio	1	0	0
Equilibrio	$1 - 2x$	x	$3x$

$$[\text{N}_2]_{\text{equilibrio}} = \frac{n_{\text{equilibrio}}(\text{N}_2)}{V} = \frac{x}{5} = 0,086 \Rightarrow x = 0,086 \cdot 5 = 0,43 \text{ mol}$$

$$n_{\text{equilibrio}}(\text{NH}_3) = 1 - 2x = 0,14 \text{ mol}$$

$$n_{\text{equilibrio}}(\text{H}_2) = 3x = 1,29 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,086 \left(\frac{1,29}{5}\right)^3}{\left(\frac{0,14}{5}\right)^2} = 1,88$$

$$\sigma = 1 + 3 - 2 = 2$$

$$K_p = K_c(RT)^\sigma = 1,88 \cdot [0,0821 \cdot (400 + 273)]^2 = 5,72 \cdot 10^3$$

Esercizio 8.2

In un volume di 1,01 sono contenuti 0,05 mol di anidride solforosa e 0,1 mol di ossigeno. Alla temperatura di 327 °C la reazione $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ si trova in equilibrio. In questa situazione, sono presenti 0,02 mol di anidride solforica.

Determinare K_p .

Soluzione:

	mol SO ₂	mol O ₂	mol SO ₃
Inizio	0,05	0,1	0
Equilibrio	0,05 - n	0,1 - 0,5n	n

$$n_{\text{equilibrio}}(\text{O}_2) = 0,1 - \frac{1}{2}n_{\text{equilibrio}}(\text{SO}_3) = 0,09 \text{ mol}$$

$$n_{\text{equilibrio}}(\text{SO}_2) = 0,05 - n_{\text{equilibrio}}(\text{SO}_3) = 0,03 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{0,02}{1}\right)^2}{\left(\frac{0,03}{1}\right)^2 \left(\frac{0,09}{1}\right)} = 4,938$$

$$\sigma = 2 - 2 - 1 = -1$$

$$K_p = K_c(RT)^\sigma = \frac{4,938}{[0,0821 \cdot (327 + 273)]} = 0,1$$

Esercizio 8.3

In un volume di 10,01, sono contenute 1,0 mol di fosgene, 1,0 mol di monossido di carbonio e 1,0 mol di cloro, ottenuti tramite la reazione $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$.

Sapendo che $K_c = 0,02$, determinare il verso della reazione e le frazioni molari dei singoli componenti allo stato di equilibrio.

Soluzione:

$$Q = \frac{[\text{CO}]_i[\text{Cl}]_i}{[\text{COCl}_2]_i} = \frac{\frac{1}{10} \frac{1}{10}}{\frac{1}{10}} = 0,1 > K_c$$

Prevale la reazione inversa.

	mol COCl ₂	mol CO	mol Cl ₂
Inizio	1	1	1
Equilibrio	1 + x	1 - x	1 - x

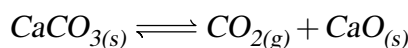
$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{1-x}{10}\right) \left(\frac{1-x}{10}\right)}{\left(\frac{1+x}{10}\right)} = 0,2 \Rightarrow x_1 = 1,74 \text{ (impossibile)}, x_2 = 0,4$$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{equilibrio}}(\text{COCl}_2) &= 1 + x = 1,46 \text{ mol} \\
 n_{\text{equilibrio}}(\text{CO}) &= 1 - x = 0,54 \text{ mol} \\
 n_{\text{equilibrio}}(\text{Cl}_2) &= 1 + x = 0,54 \text{ mol} \\
 \chi(\text{COCl}_2) &= \frac{n_{\text{equilibrio}}(\text{COCl}_2)}{n_{\text{equilibrio}}(\text{COCl}_2) + n_{\text{equilibrio}}(\text{CO}) + n_{\text{equilibrio}}(\text{Cl}_2)} = 0,575 \\
 \chi(\text{CO}) &= \frac{n_{\text{equilibrio}}(\text{CO})}{n_{\text{equilibrio}}(\text{COCl}_2) + n_{\text{equilibrio}}(\text{CO}) + n_{\text{equilibrio}}(\text{Cl}_2)} = 0,213 \\
 \chi(\text{Cl}_2) &= \frac{n_{\text{equilibrio}}(\text{Cl}_2)}{n_{\text{equilibrio}}(\text{COCl}_2) + n_{\text{equilibrio}}(\text{CO}) + n_{\text{equilibrio}}(\text{Cl}_2)} = 0,213
 \end{aligned}$$

Finora abbiamo considerato nei nostri calcoli solamente reazioni chimiche di *equilibrio omogeneo*, ovvero reazioni i cui componenti sono presenti tutti nella stessa fase. Se, invece, nella reazione partecipano sostanze che si trovano in fasi diverse, la reazione si dice di *equilibrio eterogeneo*.

Supponiamo, per esempio, di trovarci in un sistema i cui componenti si trovano sia nella fase solida sia nella fase liquida. Se le sostanze presenti allo stato solido sono pure, a temperatura costante anche la loro molarità è costante, o meglio, varia pochissimo (poiché varia pochissimo il volume del solido), tanto da poter considerarli costanti. Le loro molarità, quindi, si possono conglobare nel valore della costante di equilibrio, in modo tale che la costante di equilibrio dipenda solamente dai valori della concentrazione molare (o della pressione parziale) delle sostanze gassose.

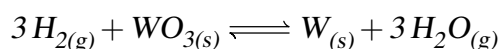
Esempio 8.1



$$K_c = [\text{CO}_2], \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Esempio 8.2

In un recipiente privo di alcun gas, contenente solamente ossido di tungsteno, viene inserito dell'idrogeno molecolare. A una certa temperatura, la reazione



raggiunge l'equilibrio. La pressione complessiva del sistema è di 1,0 atm.

Determinare le pressioni parziali all'equilibrio dell'idrogeno e dell'acqua, sapendo che la costante di equilibrio vale uno.

Soluzione:

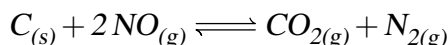
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{H}_2}^3} = 1 = K_c \rightarrow \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} = 1$$

$$\begin{cases} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 1 \\ P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \text{ atm} \\ P_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ atm} \end{cases}$$

Esercizio 8.4

In un recipiente vuoto vengono inseriti una mole di carbonio solido e una mole di ossido di azoto allo stato gassoso. A una certa temperatura, la reazione



raggiunge l'equilibrio.

Sapendo che la quantità che non ha reagito di carbonio è pari a 10,8 g, determinare la costante di equilibrio.

Soluzione:

	moli NO	moli CO ₂	moli N ₂	moli C
Inizio	1	0	0	1
Equilibrio	1 - 2x	x	x	1 - x

Le moli di carbonio non sono coinvolte nella costante di equilibrio, ma determinano comunque la quantità di sostanza reagita.

$$(1 - x)PF(C) = 10,8 \Rightarrow n(C) = (1 - x) = \frac{10,8}{PF(C)} = 0,9 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,1 \text{ mol}$$

$$n(N_2) = x = 0,1 \text{ mol}$$

$$n(CO_2) = x = 0,1 \text{ mol}$$

$$n(NO) = 1 - 2x = 0,8 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[CO_2][N_2]}{[NO]} \stackrel{V \text{ fisso}}{=} \frac{n(CO_2)n(N_2)}{n(NO)^2} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{(0,8)^2} = 1,56 \cdot 10^{-2}$$

8.2 Principio di Le Châtelier

Lo stato di equilibrio di un sistema chimico può essere perturbato da fattori esterni, come variazione di pressione, temperatura o concentrazione dei reagenti o dei prodotti. Una volta perturbato, il sistema tende a riportarsi nella condizione di equilibrio.

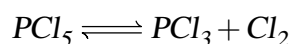
Tutto ciò è affermato dal **principio di Le Châtelier**:

quando un sistema all'equilibrio viene perturbato, il sistema reagisce in modo da annullare l'effetto della variazione stessa, riportandosi a un nuovo stato di equilibrio.

Un aumento della concentrazione dei reagenti sposta l'equilibrio verso la formazione dei prodotti, mentre una loro diminuzione provoca uno spostamento verso la formazione dei reagenti. Un aumento della temperatura sposta l'equilibrio verso la reazione endotermica, mentre una sua diminuzione sposta l'equilibrio verso la reazione esotermica; in genere, infatti, se una delle due reazioni di equilibrio assorbe calore, la sua reazione inversa sviluppa calore. Un aumento della pressione, in condizione di volume costante, fa spostare l'equilibrio nella direzione che porta a una diminuzione del suo numero di moli, mentre una sua diminuzione ha l'effetto opposto. Un aumento del volume sposta l'equilibrio nella direzione che porta alla formazione di un maggior numero di moli, mentre una sua diminuzione porta l'effetto contrario.

Esercizio 8.5

In un recipiente di 1,01 viene inserita una mole di pentacloruro di fosforo. Alla temperatura di 230 °C, la reazione



raggiunge l'equilibrio.

Sapendo che le moli di cloro allo stato di equilibrio sono 0,14 mol, determinare la costante di equilibrio.

Soluzione:

	moli PCl_5	moli PCl_3	moli Cl_2
Inizio	1	0	0
Equilibrio	$1 - x$	x	x

$$n(\text{Cl}_2) = x = 0,14 \text{ mol}$$

$$n(\text{PCl}_3) = x = 0,14 \text{ mol}$$

$$n(\text{PCl}_5) = 1 - x = 0,86 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{0,14}{1}\right)\left(\frac{0,14}{1}\right)}{\left(\frac{0,86}{1}\right)} = 0,023$$

Reazioni come quella dell'esempio precedente esemplificano un fenomeno particolare, denominato dissociazione termica.

La **dissociazione termica** avviene in particolare nelle sostanze allo stato gassoso che, riscaldate, possono subire una parziale scissione molecolare. Tutto ciò perché queste sostanze si dilatano più di quanto corrisponda all'aumento di temperatura; conseguentemente il loro peso molecolare è inferiore al previsto o al valore ottenuto per altra via. La dissociazione delle molecole (o degli ioni) non è generalmente completa, e cresce al crescere della temperatura e al diminuire della pressione. Poiché si tratta di una reazione di equilibrio, per essa si può definire un **grado di dissociazione** (α).

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociate}}(\text{reagente})}{n_{\text{iniziali}}(\text{reagente})} \quad (0 < \alpha < 1) \quad (8.5)$$

Esercizio 8.6

Alla temperatura di 2200 K, la reazione $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$ raggiunge l'equilibrio e ha come valore della costante $K_p = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

Sapendo che la pressione del sistema, all'equilibrio, è di 1,05 atm, determinare il grado di dissociazione.

Soluzione:

	moli H_2	moli H
Inizio	n	0
Equilibrio	$n(1 - \alpha)$	$2n\alpha$

$$K_p = \frac{P_H^2}{P_{H_2}} = \frac{P_{eq}^2 \chi_H^2}{P_{eq} \chi_{H_2}}$$

$$\chi_H = \frac{n(H)}{n(H) + n(H_2)} = \frac{2n\alpha}{2n\alpha + n - n\alpha} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

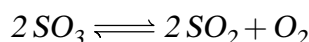
$$\chi_{H_2} = \frac{n(H_2)}{n(H) + n(H_2)} = \frac{n - n\alpha}{2n\alpha + n - n\alpha} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_p = \frac{P_{eq}^2 \chi_H^2}{P_{eq} \chi_{H_2}} = P_{eq} \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = P_{eq} \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$\alpha \neq 1 \Rightarrow \alpha = \pm 3,8 \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

Esercizio 8.7

Alla pressione di 1 atm e a temperatura costante, la reazione



raggiunge l'equilibrio.

Sapendo che la costante di dissociazione vale $\alpha = 0,33$, determinare K_p .

Soluzione:

	moli SO_3	moli SO_2	moli O_2
Inizio	1	0	0
Equilibrio	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$0,5n\alpha$

$$K_p = \frac{P_{SO_2}^2 P_{O_2}}{P_{SO_3}^2} = \frac{P_{eq}^2 \chi_{SO_2}^2 P_{eq} \chi_{O_2}}{P_{eq}^2 \chi_{SO_3}^2}$$

$$\chi_{SO_2} = \frac{n(SO_2)}{n(SO_2) + n(O_2) + n(SO_3)} = \frac{n\alpha}{n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha + n - n\alpha} = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$$

$$\chi_{O_2} = \frac{n(O_2)}{n(SO_2) + n(O_2) + n(SO_3)} = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha + n - n\alpha} = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$$

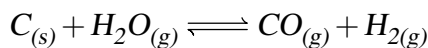
$$\chi_{SO_3} = \frac{n(SO_3)}{n(SO_2) + n(O_2) + n(SO_3)} = \frac{n - n\alpha}{n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha + n - n\alpha} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$$

$$K_p = P_{eq} \frac{\chi_{SO_2}^2 \chi_{O_2}^2}{\chi_{SO_3}^2} = P_{eq} \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right)^2 \left(\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right)}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right)^2} =$$

$$= \frac{(0,573)^2 (0,283)}{(0,142)^2} = 3,4 \cdot 10^{-2}$$

Esercizio 8.8

In un recipiente vuoto, 5,0 mol di acqua allo stato gassoso vengono fatte reagire con carbonio in eccesso. A una temperatura fissata, si stabilisce l'equilibrio



Sapendo che la costante di equilibrio è $K_p = 10,5$ e che la pressione del sistema all'equilibrio è 8,18 atm, determinare la quantità di acqua che si trova nel sistema all'equilibrio.

Soluzione:

	moli H_2O	moli CO	moli H_2
Inizio	5	0	0
Equilibrio	$5 - x$	x	x

$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} = \frac{P_{eq} \chi_{H_2} P_{eq} \chi_{CO}}{P_{eq} \chi_{H_2O}} = P_{eq} \frac{\chi_{H_2} \chi_{CO}}{\chi_{H_2O}}$$

$$\chi_{H_2} = \frac{n(H_2)}{n(H_2) + n(CO) + n(H_2O)} = \frac{x}{5 - x + x + x} = \frac{x}{5 + x}$$

$$\chi_{CO} = \frac{n(CO)}{n(H_2) + n(CO) + n(H_2O)} = \frac{x}{5 + x}$$

$$\chi_{H_2O} = \frac{n(H_2O)}{n(H_2) + n(CO) + n(H_2O)} = \frac{5 - x}{5 + x}$$

$$K_p = P_{eq} \frac{\chi_{H_2} \chi_{CO}}{\chi_{H_2O}} = P_{eq} \frac{\frac{x}{5+x} \frac{x}{5+x}}{\frac{5-x}{5+x}} = 10,5$$

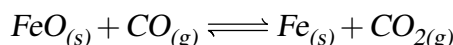
$$P_{eq} \frac{x^2}{25 - x^2} = 10,5 \Rightarrow x = 3,75 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(H_2O) = 5 - x = 1,25 \text{ mol}$$

$$q_g^{eq} = n_{eq}(H_2O) PF(H_2O) = 22,53 \text{ g}$$

Esercizio 8.9

Alla temperatura $t = 1000^\circ\text{C}$, si stabilisce l'equilibrio



Sapendo che la costante di equilibrio è $K = 0,403$, determinare il numero di moli iniziali di monossido di carbonio, sapendo che inizialmente vi sono 2 mol di ossido ferroso e che all'equilibrio questa quantità dimezza.

Soluzione:

	moli CO	moli CO_2	moli FeO	moli Fe
Inizio	n	0	2	0
Equilibrio	$n - x$	x	1	x

Poiché tra la condizione iniziale e quella di equilibrio si consuma 1 mol di ossido ferroso, in base alla stechiometria della reazione, si consuma anche 1 mol di monossido di carbonio, quindi $x = 1 \text{ mol}$.

$$K = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{\left(\frac{1}{V}\right)}{\left(\frac{n-1}{V}\right)} = \frac{1}{n-1} = 0,403 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n = 3,48 \text{ mol}$$

8.3 Legge di Van't Hoff

Come abbiamo detto, il valore della costante di equilibrio dipende anche dalla temperatura. La relazione tra la temperatura e la costante di equilibrio è nota come **equazione isocora di Van't Hoff**, che nella sua forma differenziale è

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (8.6)$$

mentre nella sua forma integrata è

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.7)$$

8.4 Acidi e basi

8.5 Dissociazione dell'acqua

8.5.1 Il pH

8.6 Le titolazioni e le soluzioni tampone

Capitolo 9

Le soluzioni

Una **soluzione** è un sistema omogeneo costituito da due o più componenti, i quali possono essere presenti in uno qualsiasi dei tre stati di aggregazione; nonostante ciò, la soluzione costituisce una fase unica. La sostanza che è presente in minore quantità è detta **soluto**, mentre quella che è pre-sente in quantità maggiore è detta **solvente**.

Secondo queste considerazioni, possiamo distinguere *soluzioni gassose*, in cui il solvente è allo stato gassoso (regolate dalla legge delle pressioni parziali), *soluzioni solide* o *leghe*, in cui il solvente si trova allo stato solido, e *soluzioni liquide*, in cui il solvente si trova allo stato liquido.

9.1 Le concentrazioni

Per determinare qual è il soluto e quale il solvente, bisogna determinare la quantità di una delle due sostanze all'interno della soluzione, in altre parole determinarne la **concentrazione**. Esistono vari modi per esprimere la concentrazione di una sostanza; alcuni di queste sono la molarità, la molalità, la frazione molare e la percentuale in peso.

La **molarità** (M) di una soluzione rappresenta il numero di moli di soluto presenti in un dato volume di soluzione, misurato in litri.

$$M(x) = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_l(\text{soluzione})} \quad (9.1)$$

La molarità non è una grandezza specifica delle soluzioni liquide, ma è possibile determinarla anche per altre soluzioni, ad esempio per quelle gassose.

$$M(x) = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_l(\text{soluzione})} = \frac{P}{RT}$$

La **molalità** (m) rappresenta il numero di moli di soluto contenuto in un chilogrammo di solvente. Mentre la molarità dipende dalla temperatura, poiché il volume varia con la temperatura, la molalità è una grandezza indipendente da essa.

$$m(x) = \frac{n_{\text{soluto}}}{q_{\text{kg}}(\text{soluzione})} \quad (9.2)$$

La **frazione molare**, usata generalmente per le soluzioni gassose, rappresenta il rapporto tra il numero di moli del componente in esame e il numero di moli totale della

soluzione. La somma di tutte le frazioni molari deve dare 1.

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \sum_i \chi_i = 1 \quad (9.3)$$

La percentuale in peso ($\%q_g$), infine, rappresenta i grammi di soluto presenti in 100 g di soluzione.

$$\%q_g = \frac{\%q_{g_i}}{\sum_i \%q_{g_i}} \cdot 100 \quad (9.4)$$

Vediamo ora due esempi sul calcolo e sull'uso della concentrazione di una soluzione.

Esercizio 9.1

Siano date due soluzioni di acqua e cloruro di sodio. Nella prima soluzione, la concentrazione del cloruro è pari a 0,5 mol/l, mentre nella seconda la concentrazione è pari a 0,9 mol/l. Determinare i volumi delle due soluzioni, se il volume complessivo occupato è pari a 2 l e la concentrazione della soluzione complessiva è pari a 0,65 mol/l.

Soluzione:

$$\begin{aligned} V_1 &= x, V_2 = y \Rightarrow x + y = 2 \\ n_1 &= c_1 x = 0,5x \\ n_2 &= c_2 y = 0,9y \\ c(\text{NaCl}) &= 0,65 = \frac{n_{\text{tot}}}{2} \Rightarrow n_{\text{tot}} = 0,5x + 0,9y = 1,30 \\ \begin{cases} x + y = 2 \\ 0,5x + 0,9y = 1,30 \end{cases} &\rightarrow \begin{cases} x = 1,25 \text{ l} \\ y = 0,75 \text{ l} \end{cases} \end{aligned}$$

Esercizio 9.2

Si abbia una soluzione acquosa di idrossido di sodio, la cui concentrazione molare è 2 mol/l e la cui concentrazione molale è 2,062 mol/kg. Determinare la densità della soluzione.

Soluzione:

$$\begin{aligned} M &= \frac{n(\text{NaOH})}{V_l} = 2,00 \Rightarrow n(\text{NaOH}) = M \cdot V_l = 2 \text{ mol} \\ q_g(\text{NaOH})_{\text{in l}} &= n(\text{NaOH}) \cdot PF(\text{NaOH}) = 2 \cdot 40 = 80 \text{ g} \\ m &= \frac{n(\text{NaOH})}{q_{\text{kg}}(\text{soluzione})} \Rightarrow q_{\text{kg}}(\text{soluzione}) = \frac{n(\text{NaOH})}{m} = \frac{2}{2,062} = 0,970 \text{ kg} \\ q_{\text{tot}} &= q_g(\text{NaOH}) + q_g(\text{soluzione}) = 80 + 970 = 1050 \text{ g} \\ d &= \frac{q_{\text{tot}}}{V} = \frac{1050}{1000} = 1,05 \text{ g/ml} \end{aligned}$$

9.2 La soluzione ideale

Vediamo ora alcune proprietà proprie delle soluzioni liquide, specialmente quelle in cui solvente e soluto sono entrambi allo stato liquido. Prima di descrivere queste proprie-

tà, occorre definire un modello ideale di comportamento. Definiamo così il modello della **soluzione ideale**.

Secondo questo modello, le forze d'interazione tra le particelle che costituiscono la soluzione sono uguali, ovvero sono uguali le forze soluto-soluto, solvente-solvente, soluto-solvente. Ciò significa che l'energia spesa nell'allontanare una dall'altra le molecole del soluto corrisponde all'energia che si libera (col segno opposto) quando il soluto è disciolto e disperso in modo omogeneo nel solvente. In questo processo non avviene variazione di temperatura né di volume del sistema.

Questo modello avviene nella realtà quando la soluzione è molto diluita, cioè quando uno dei componenti è presente in quantità molto maggiore rispetto agli altri.

Quando abbiamo trattato lo stato di aggregazione liquido, abbiamo notato che la pressione di vapore dipende dal numero di particelle in grado di passare allo stato gassoso; queste particelle, quindi, devono trovarsi a una data temperatura per vincere la tensione superficiale. Se, però, consideriamo una soluzione invece che un solvente puro, il numero di particelle di solvente rispetto al volume diminuisce in base al numero di particelle di soluto presenti nella soluzione; la tendenza, quindi, delle molecole del solvente a diventare gassose diminuisce con l'aumentare delle molecole di soluto. Tutto ciò è regolato dalla **legge di Raoult**

$$P = \sum_i P_i^0 \chi_i^L \quad (9.5)$$

dove P_i^0 rappresenta la pressione di vapore dell' i -esimo componente della soluzione, considerato come puro, e χ_i^L rappresenta la frazione molare dell' i -esimo componente allo stato liquido (Figura 9.1). L'andamento della tensione di vapore in una soluzione, ad esempio

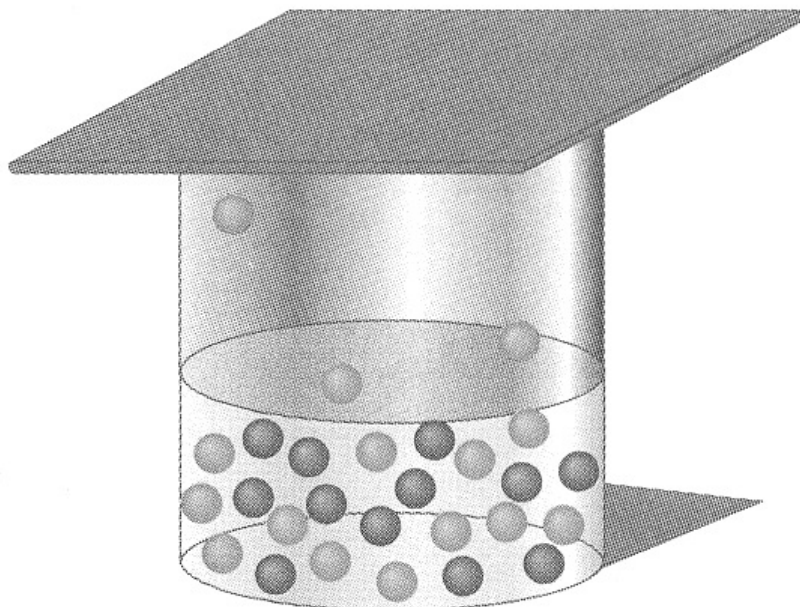


Figura 9.1: Legge di Raoult

costituita da due liquidi A e B può essere rappresentata da un **diagramma isoterma**; nel

diagramma sono indicate le composizioni dei componenti puri sulle ascisse e le pressioni di vapore sulle ordinate (Figura 9.2).

Conoscendo le frazioni molari dei componenti nella fase liquida, si può determinare la

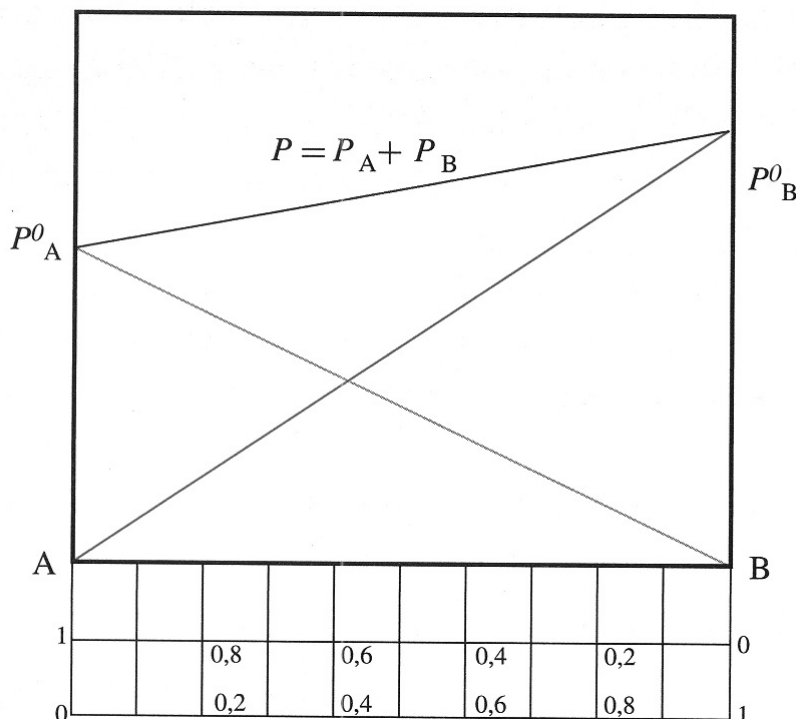


Figura 9.2: Diagramma isoterma

composizione della soluzione anche in fase gassosa nel seguente modo:

$$\chi_A^V + \chi_B^V = 1$$

$$\chi_A^V = \frac{n_A^V}{n_{\text{tot}}^V} = \frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{P_A^0 \cdot \chi_A^L}{P_A^0 \cdot \chi_A^L + P_B^0 \cdot \chi_B^L} = \frac{\chi_A^L}{P_A^0 \chi_A^L + \frac{P_B^0}{P_A^0} \chi_B^L}$$

La composizione di una sostanza è la stessa sia per la fase gassosa sia per la fase liquida se la pressione di vapore di quel componente è uguale alla pressione di vapore dell'altro componente; se la pressione di vapore di quel componente è minore della pressione di vapore dell'altro componente, la composizione della sostanza nella fase gassosa è minore della composizione in fase liquida.

9.3 Equilibrio dinamico

Come abbiamo già detto, l'**equilibrio dinamico** è una situazione in cui non vi sono cambiamenti del sistema dal punto di vista macroscopico ma solamente dal punto di vista microscopico. Vediamo un esercizio che spiega bene l'equilibrio dinamico.

Esercizio 9.3

| Alla temperatura di 25 °C si ha una soluzione composta da 50 g di acqua e 50 g di |

acetone, le cui pressioni di vapore sono 21 torr per l'acqua e 200 torr per l'acetone. Determinare la quantità in grammi di acqua e di acetone che si trova allo stato di vapore quando il sistema si trova all'equilibrio dinamico.

Soluzione:

$$\begin{aligned}
 A : PF(\text{H}_2\text{O}) &= 18, \quad B : PF(\text{acetone}) = 58 \\
 \chi_A^L &= \frac{n_A^L}{n_{\text{tot}}^L} = \frac{\frac{50}{18}}{\frac{50}{18} + \frac{50}{58}} = 0,76 \\
 \chi_B^L &= 1 - \chi_A^L = 0,24 \\
 \chi_A^V &= \frac{\chi_A^L}{P_A^0 \chi_A^L + \frac{P_B^0}{P_A^0} \chi_B^L} = \frac{0,76}{0,76 + 0,24 \cdot \frac{200}{21}} = 0,25 \\
 \chi_B^V &= 1 - \chi_A^V = 0,75 \\
 n_{\text{tot}}^V &= \frac{PV}{RT} = \frac{(P_A^0 \chi_A^L + P_B^0 \chi_B^L)V}{RT} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 q_g^V(A) &= (n_{\text{tot}}^V \chi_A^V) \cdot PF(\text{H}_2\text{O}) = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ g} \\
 q_g^V(B) &= (n_{\text{tot}}^V \chi_B^V) \cdot PF(\text{acetone}) = 0,145 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Finora, abbiamo analizzato il comportamento di una soluzione in condizioni isoterme. Poiché molte molti esperimenti avvengono in realtà in condizioni isobare, è più interessante studiare il comportamento della soluzione a pressione costante; il diagramma che rappresenta tutto ciò prende il nome di **diagramma isobaro** (Figura 9.3). Supponiamo di riscaldare una soluzione di due liquidi con composizioni note; la temperatura di questa soluzione tende ad aumentare fino a incontrare la retta $T_A - T_B$ in un punto preciso, che rappresenta il punto di ebollizione della miscela omogenea. Dal diagramma isobaro si può notare che sopra questa retta la soluzione si trova completamente allo stato gassoso, al di sotto si trova allo stato liquido; inoltre, si può notare che, alla temperatura di ebollizione, la composizione della fase vapore è uguale alla composizione della fase liquida. In generale, quindi, in una soluzione di due liquidi completamente miscibili, riscaldata fino al punto di ebollizione, si ha che la fase liquida è in equilibrio con la fase vapore più ricca del componente più volatile. Ciò è messo in evidenza mediante un **diagramma di stato della soluzione** (Figura 9.4).

Quando si analizzano tutti questi diagrammi di stato, sappiamo che ogni punto è definito da due grandezze fisiche che ne determinano lo stato fisico del sistema. Se parliamo di un sistema a una componente, ovvero di un sistema formato da una sola sostanza, allora le grandezze fisiche in questione sono temperatura e pressione; quando i componenti del sistema sono più di uno, però, non sempre bastano due grandezze per definire lo stato di un sistema.

Esiste però una regola che determina il numero minimo di variabili necessarie alla definizione dello stato fisico del sistema. Questa regola prende il nome di **regola delle fasi** o **regola di Gibbs** e afferma che

il numero di gradi di libertà di un sistema (detto anche *varianza*) è uguale al numero delle componenti presenti nel sistema, meno il numero delle fasi presenti nel punto più due.

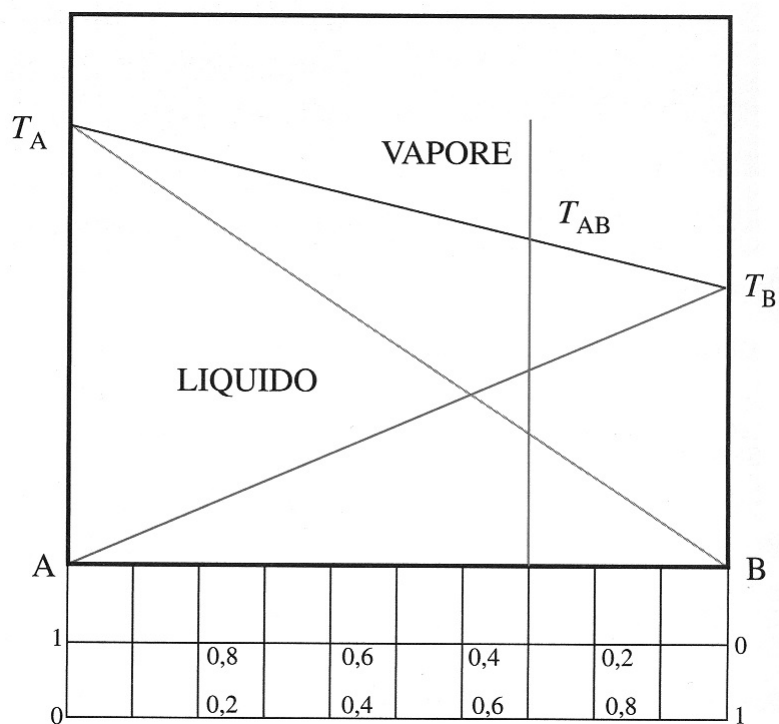


Figura 9.3: Diagramma isobaro

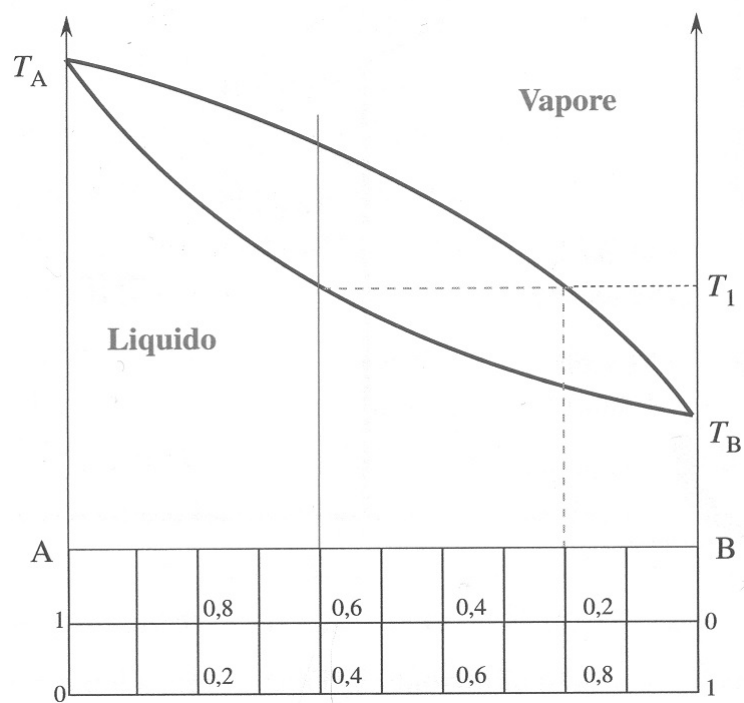


Figura 9.4: Diagramma di stato di una soluzione

$$V = c - f + 2 \quad (9.6)$$

Il numero 2 rappresenta il numero di variabili fisiche che si possono cambiare, in un intervallo abbastanza piccolo, senza che cambino il numero delle fasi presenti in quella regione di piano; in generale, quindi rappresentano la temperatura e la pressione. Nel caso di diagrammi isotermi o diagrammi isobari, però, una di queste grandezze rimane costante, quindi il numero due viene sostituito dal numero 1.

9.4 La solulibità

9.5 Proprietà colligative

Ritorniamo ora al diagramma di stato della soluzione.

La regione di piano sotto le curve rappresenta la presenza della sola fase liquida nel sistema, mentre la regione sopra le curve rappresenta la presenza della sola fase vapore nel sistema. La regione di piano compresa tra le due curve, denominata *regione bifasica*, rappresenta valori di temperatura per cui, a pressione costante, sono presenti sia la fase liquida sia la fase vapore nel sistema.

Per determinare la composizione del sistema nella zona bifasica, bisogna applicare la cosiddetta **regola della leva**, secondo la quale la composizione della fase liquida del sistema è determinabile tramite la distanza dal punto in questione e la curva rappresentante il passaggio alla fase gassosa, mentre la composizione della fase vapore del sistema è determinabile tramite la distanza dal punto in questione e la curva rappresentante il passaggio alla fase liquida (Figura 9.5). Detto in termini percentuali abbiamo che

$$\% \text{ liquido} = \frac{ed}{cd} \quad (9.7)$$

$$\% \text{ solido} = \frac{ce}{de} \quad (9.8)$$

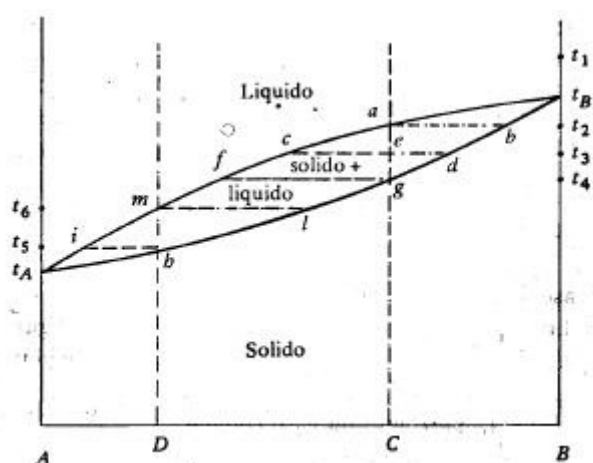


Figura 9.5: Regola della leva

Ritorniamo a parlare ora della legge di Raoult, applicandola ora a soluzioni in cui il solvente si trova allo stato liquido, mentre il soluto si trova allo stato solido. In questi casi,

la pressione di vapore del soluto tende a zero.
Sfruttando ciò, possiamo eseguire i seguenti calcoli.

$$P = P_A^0 \chi_A^L = P_{\text{solvente}}^0 \chi_{\text{solvente}}^0 < P_{\text{solvente}}^0$$

$$P = P_{\text{solvente}}^0 \chi_{\text{solvente}}^0 = P_{\text{solvente}}^0 (1 - \chi_{\text{soluto}}^L) \Rightarrow \chi_{\text{soluto}}^L = \frac{P_{\text{solvente}}^0 - P}{P_{\text{solvente}}^0}$$

Il termine $\frac{P_{\text{solvente}}^0 - P}{P_{\text{solvente}}^0}$ così ottenuto è detto **abbassamento relativo della tensione di vapore**. Quest'abbassamento relativo, in un diagramma di fase, comporta un abbassamento della curva di equilibrio liquido-vapore rispetto alla curva del solvente puro (Figura 9.6). Oltre all'abbassamento della curva dell'equilibrio liquido-vapore, si nota anche un ab-

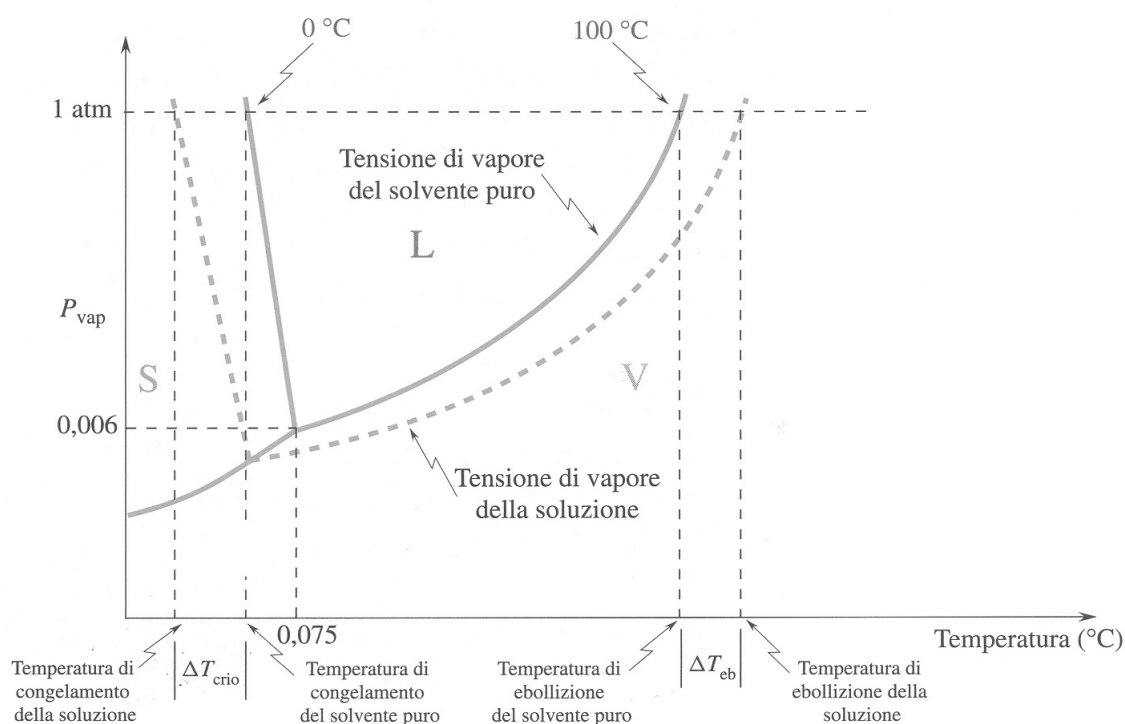


Figura 9.6: Proprietà colligative

abbassamento della curva di equilibrio solido-liquido. Questi due spostamenti hanno come conseguenza un abbassamento della posizione del punto triplo, un innalzamento del punto di ebollizione e un abbassamento del punto di congelamento.

L'innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione rispetto a quella del solvente puro è detto **innalzamento ebullioscopico** (ΔT_{eb}), mentre l'abbassamento del punto di congelamento della soluzione rispetto a quello del solvente puro prende il nome di **abbassamento crioscopico** (ΔT_{cr}). Per soluzioni che rispettano il modello ideale, questi due valori sono legati alla concentrazione molale dalle relazioni

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} m \quad (9.9)$$

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} m \quad (9.10)$$

dove ΔT_{eb} rappresenta la **costante ebullioscopica**, mentre ΔT_{cr} rappresenta la **costante crioscopica**.

Per determinare la temperatura di ebollizione e di fusione della soluzione, si usano le relazioni

$$T_{\text{eb}}(\text{soluzione}) = T_{\text{eb}}(\text{solvente}) + \Delta T_{\text{eb}} \quad (9.11)$$

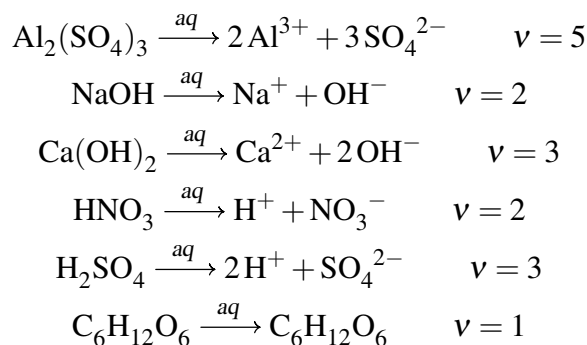
$$T_{\text{cr}}(\text{soluzione}) = T_{\text{cr}}(\text{solvente}) + \Delta T_{\text{cr}} \quad (9.12)$$

I risultati che abbiamo ottenuto ora sono validi se, al modello di soluzione ideale, aggiungiamo il fatto che il soluto deve essere non volatile e *non elettrolita* (non subisce dissociazione elettrolitica). Nel caso in cui il soluto sia non volatile ed *elettrolita* (subisce dissociazione elettrolitica), l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico (che sono denominate complessivamente **proprietà colligative**, insieme con la *pressione osmotica*) bisogna correggerli con un fattore che tenga conto del numero di specie che sono prodotte per effetto della dissociazione (ν) e l'entità della dissociazione. Nel caso di *elettroliti forti* (si dissociano completamente), abbiamo che

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} m \cdot \nu \quad (9.13)$$

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} m \cdot \nu \quad (9.14)$$

Esempio 9.1



Quando una sostanza risulta il soluto di una soluzione acquosa, a pedice della sua formula chimica nella reazione chimica in cui è presente si mette il simbolo $_{\text{(aq)}}$.

Vediamo alcuni esercizi su quest'argomento.

Esercizio 9.4

Alla temperatura di 25 °C, la pressione di vapore del tetracloruro di carbonio è 100 torr. Alla stessa temperatura, una soluzione formata da 15 g di tetracloruro di carbonio e 1,5 g di una sostanza incognita ha come pressione di vapore 94 torr.

Determinare il peso formula della sostanza incognita.

Soluzione:

$$\chi_{\text{soluto}} = \frac{P_{\text{soluzione}}^0 - P}{P_{\text{soluzione}}^0} = \frac{\frac{1,5}{PF(x)}}{\frac{1,5}{PF(x)} + \frac{15}{154}} = \frac{100 - 94}{100} = 0,06$$

$$PF(x) = \frac{q_g(x)}{\chi_{\text{soluto}}} = \frac{1,5}{0,06} = 2,91 \text{ mol}$$

Esercizio 9.5

Dall'analisi elementare di una soluzione, si ottiene che il soluto è composto dal 42,8% di carbonio, 4,79% di idrogeno, 33,3% di azoto e 19,11% di ossigeno. Sappiamo, inoltre, che nella soluzione sono disciolti 8,5 g di questa sostanza, mentre il solvente (difenile) è presente nella quantità di 75,0 g.

Sapendo che la temperatura di fusione del difenile è di 70 °C, che la costante crioscopica del difenile è di 8 °C e che la temperatura di fusione della soluzione è di 64,6 °C, determinare la formula molecolare del soluto.

Soluzione:

$$n(\text{C}) = \frac{q_{100\text{g}}(\text{C})}{PF(\text{C})} = \frac{42,8}{12} = 3,6 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{q_{100\text{g}}(\text{H})}{PF(\text{H})} = \frac{4,79}{1} = 4,79 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}) = \frac{q_{100\text{g}}(\text{N})}{PF(\text{N})} = \frac{33,5}{14} = 2,4 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{q_{100\text{g}}(\text{O})}{PF(\text{O})} = \frac{19}{16} = 1,2 \text{ mol}$$

$$C_x = 3, H_y = 4, N_z = 2, O_w = 1$$

Formula empirica: $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$, $PF(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}) = 84 \text{ g/mol}$

$$\Delta t_{\text{cr}} = t_{\text{cr}}^{\circ} - t_{\text{cr}} = 70 - 64,6 = 5,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$m = \frac{\Delta t_{\text{cr}}}{K_{\text{cr}}} = \frac{5,4}{8} \Rightarrow \frac{n_{\text{soluto}}}{q_{\text{kg solvente}}} = \frac{5,4}{8} \Rightarrow \frac{\frac{8,5}{PF(x)}}{0,075} = \frac{5,4}{8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{8,5 \cdot 8}{PF(x) \cdot 0,075} = 5,4 \Rightarrow PF(x) = \frac{8,5 \cdot 8}{5,4 \cdot 0,075} = 169 \text{ g/mol}$$

Formula molecolare: $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$

Esercizio 9.6

0,256 g di saccarosio (non elettrolita, peso formula: 342,3 g/mol) e 0,052 g di cloruro di bario (elettrolita forte, peso formula: 208,3 g/mol) sono disciolti in 250 g di ac-

qua, la cui costante crioscopica è 1,86. Determinare la temperatura di fusione della soluzione.

Soluzione:

$$\Delta t_{cr} = \frac{K_{cr}}{q_{kg\text{solvente}}} \sum_i m_i v_i$$

$$v(\text{saccarosio}) = 1, v(\text{BaCl}_2) = 2 \leftarrow \text{BaCl}_2 \xrightarrow{aq} \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$

$$\Delta t_{cr} = \frac{K_{cr}}{q_{kg\text{solvente}}} \sum_i m_i v_i = \frac{1,86}{0,250} \left(\frac{0,0256}{342,3} \cdot 1 + \frac{0,052}{208,3} \cdot 3 \right) = 0,011^\circ\text{C}$$

$$t_{cr} = t_{cr}^\circ - \Delta t_{cr} = 0 - 0,011 = -0,011^\circ\text{C} = (273,15 - 0,011)\text{K}$$

Le soluzioni, come le sostanze pure, possono quindi subire i cambiamenti di stato, come le proprietà colligative dimostrano. È possibile tracciare delle particolari curve, dette curva di raffreddamento e curva di riscaldamento, per tracciare le variazioni termiche.

La **curva di raffreddamento** (Figura 9.7) rappresenta la variazione di temperatura, quindi di calore, durante un intervallo temporale, di una data sostanza, partendo dalla fase vapore sino ad arrivare alla fase solida. I tre tratti obliqui (AB, CD e EF) rappresentano

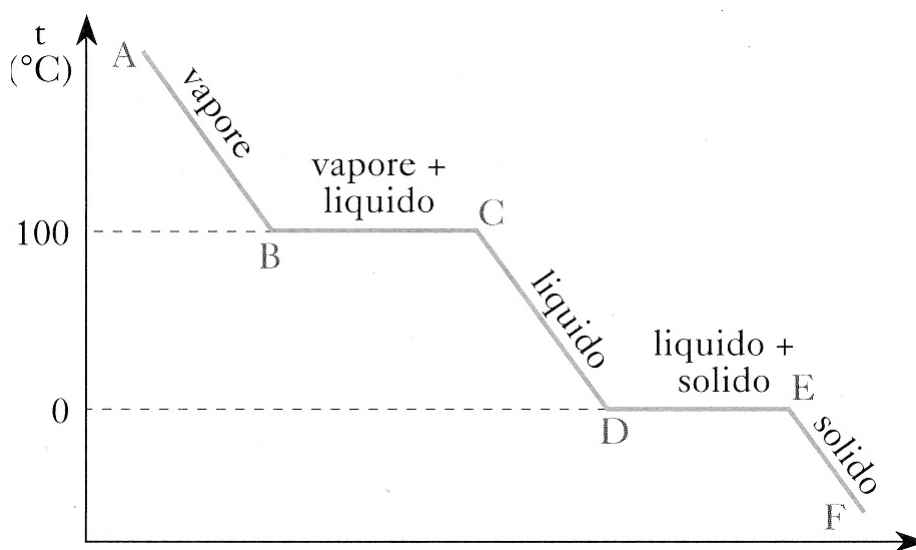


Figura 9.7: Curva di raffreddamento

la presenza di una sola fase nel sistema, la cui temperatura diminuisce a causa del calore sottratto secondo la legge $Q = c\Delta t$, dove c rappresenta il calore specifico della sostanza; in questi tratti, inoltre, la varianza del sistema ($V = c - f + 1 = 2 - f$) assume sempre valore 1. I due tratti orizzontali, invece (BC e DE), rappresentano la presenza di due fasi nel sistema, il quale rimane a temperatura costante, pur continuando ad assorbire calore. Questa quantità di calore, necessaria per ottenere una transizione di fase di una sostanza, è denominata **calore latente**. Approssimando, possiamo far corrispondere al calore latente relativo al tratto BC l'**entalpia di evaporazione** (ΔH_{ev} , quantità di calore necessaria per portare una mole di una qualunque sostanza dallo stato liquido allo stato di vapore o viceversa) e al calore latente relativo al tratto DE l'**entalpia di fusione** (ΔH_{fus} , quantità

di calore necessaria per portare una mole di sostanza dallo stato solido allo stato liquido o viceversa). In questi tratti, la varianza assume valore zero.

La **curva di riscaldamento** (Figura 9.8) rappresenta la variazione di temperatura, quindi di calore, durante un intervallo temporale, di una data sostanza, partendo dalla fase solida sino ad arrivare alla fase vapore. Corrisponde in pratica alla curva di raffreddamento ribaltata di 180° .

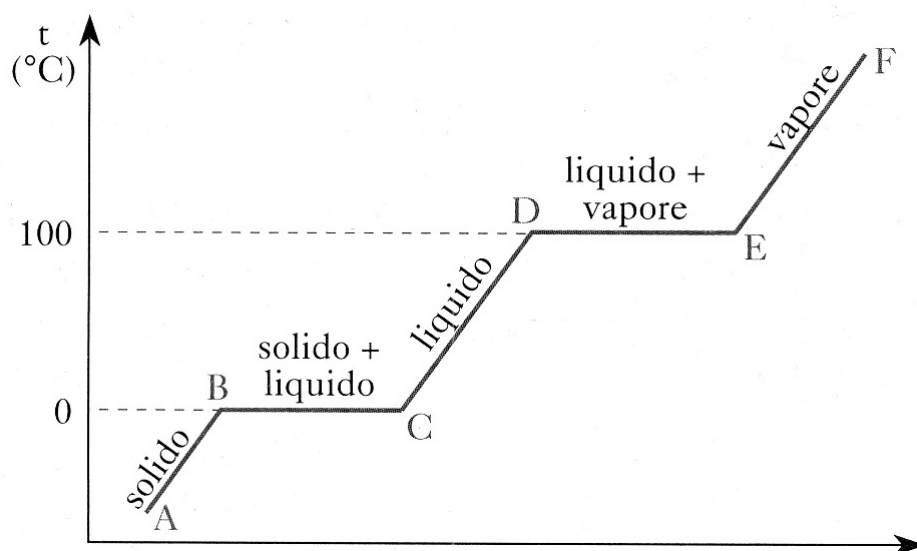


Figura 9.8: Curva di riscaldamento

Per una soluzione, la curva di raffreddamento è leggermente diversa (Figura 9.9). Nel

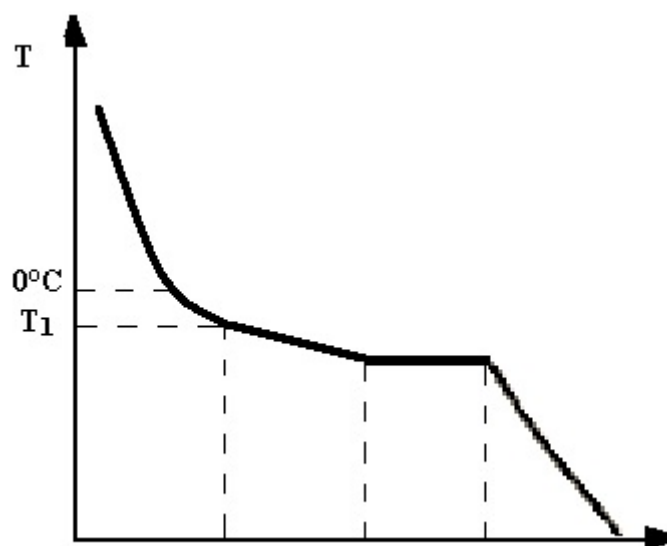


Figura 9.9: Curva di raffreddamento di una soluzione

primo tratto, la soluzione, formata in questo esempio da due sole sostanze, si trova completamente allo stato liquido; la sua varianza ($V = c - f + 2 = 4 - f$, dove 2 rappresenta

la temperatura e la pressione) è quindi pari a due. In questo tratto, si nota che tra la temperatura di 0 °C e la temperatura T_1 , la curva aumenta la propria pendenza, perché cambia l'assorbimento di calore dovuto al passaggio di stato dell'intera soluzione; infatti, alla temperatura $T_1 = 0 - \Delta t_{cr} = -K_{cr}mv$, il solvente si trova allo stato solido.

Quando inizia a passare allo stato solido, la quantità di liquido presente nel sistema diminuisce, mentre la molalità del soluto aumenta, proprio perché diminuisce la quantità di solvente. Tutto ciò determina un abbassamento crioscopico maggiore, quindi la temperatura di fusione sarà sempre più bassa rispetto a quella del solvente puro. Una volta che si raggiunge la temperatura determinata dall'abbassamento crioscopico (denominata **temperatura eutettica**), oltre ai cristalli di solvente s'iniziano a formare i cristalli del soluto, raggiungendo una concentrazione costante delle due sostanze, denominata **concentrazione eutettica**.

Il secondo tratto e il terzo tratto della curva di raffreddamento rappresentano proprio questo fenomeno che abbiamo descritto. Nel secondo tratto v'è la presenza contemporanea della fase liquida della soluzione e della fase solida del solvente, quindi la varianza è pari a 1, mentre nel terzo tratto v'è la presenza della fase liquida della soluzione, della fase solida del solvente e della fase solida del soluto, quindi la varianza è nulla.

Nell'ultimo tratto, c'è la presenza di due sole fasi, quindi la varianza è nuovamente pari a 1.

Vediamo un esercizio che spiega tutto questo fenomeno.

Esercizio 9.7

Una soluzione acquosa inizia a congelare alla temperatura $T = -0,186^\circ\text{C}$. Determinare la temperatura T_1 tale che il 30% del solvente sia passato allo stato solido, sapendo che la costante crioscopica dell'acqua è pari a 1,86.

Soluzione:

$$\begin{aligned}\Delta t_{cr} &= 0,0186^\circ\text{C} \\ m &= \frac{\Delta t_{cr}}{K_{cr}} = \frac{0,186}{1,86} = 0,1 \text{ mol/kg} \\ m_{finale} &= \frac{n}{q_{kg}} = \frac{0,1}{0,7} = 0,14 \text{ mol/kg} \\ \Delta T_1 &= K_{cr}m_{finale} = 0,266^\circ\text{C}\end{aligned}$$

9.6 Soluti con elettroliti forti e senza elettroliti

9.7 Separazione dei componenti di una soluzione

9.8 Le miscele di gas

Quando mescoliamo insieme in un recipiente due sostanze gassose, si ottiene una **miscela gassosa**; le due sostanze sono comunque distinguibili l'una dall'altra, ma è possibile considerarle come parti di un'unica sostanza gassosa sulla quale vale l'equazione di stato dei gas perfetti.

In particolare, la pressione che la miscela esercita sul recipiente, detta *pressione totale del gas*, è in relazione con le pressioni esercitate dalle singole sostanze gassose che compongono la miscela, dette *pressioni parziali*. Questa relazione, trovata dal chimico Dalton nel 1803 e dal quale prende il nome di **legge di Dalton delle pressioni parziali**, si può enunciare nel seguente modo:

la pressione totale di una miscela di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas.

Si definisce quindi **pressione parziale** la pressione che un componente di una miscela eserciterebbe se occupasse da solo lo stesso volume occupato dalla miscela.

$$P_{\text{tot}} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} \quad (9.15)$$

Esiste un legame semplice tra la pressione totale e la pressione parziale dei componenti: questa relazione è data dalla **frazione molare**, che esprime il rapporto fra le moli di un componente della miscela e le moli totali; questa grandezza, che varia tra 0 e 1, è adimensionale.

$$\frac{P_i}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_i RT}{V} \cdot \frac{V}{n_{\text{tot}} RT} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \chi_i \quad (9.16)$$

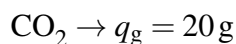
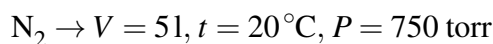
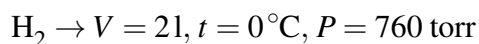
La somma di tutte le frazioni molari deve fornire sempre il valore 1.

Come abbiamo detto, sulla miscela continua a essere applicabile l'equazione di stato dei gas perfetti, scritta nella forma $PV = n_{\text{tot}} RT$, dove n_{tot} rappresenta il numero di moli totali della miscela, ovvero la somma di tutte le moli dei vari gas. Possiamo scrivere quindi che il numero totale di moli è il rapporto tra la quantità in grammi totale della miscela e il peso molecolare della miscela. Questo peso molecolare della miscela corrisponde a un peso medio, calcolato nel seguente modo:

$$n_{\text{tot}} = \frac{q_{\text{g}}^{\text{tot}}}{\overline{PM}}, \quad \overline{PM} = \sum_i (PM_i \cdot \chi_i) \Rightarrow n_{\text{tot}} = \frac{q_{\text{g}}^{\text{tot}}}{\sum_i (PM_i \cdot \chi_i)}$$

Esercizio 9.8

Determinare la pressione totale e le pressioni parziali di una miscela che occupa 101, alla temperatura di 20 °C, formata da



Soluzione:

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= \frac{P_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{RT_{\text{H}_2}} = \frac{1 \cdot 2}{0,0821 \cdot 273,15} = 0,0892 \text{ mol} \rightarrow \\
 \rightarrow P_{\text{H}_2} &= \frac{n(\text{H}_2)RT_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{0,0892 \cdot 0,0821 \cdot 293,15}{10} = 0,215 \text{ atm} \\
 n(\text{N}_2) &= \frac{P_{\text{N}_2} \cdot V_{\text{N}_2}}{RT_{\text{N}_2}} = \frac{\frac{750}{760} \cdot 5}{0,0821 \cdot 293,15} = 0,205 \text{ mol} \rightarrow \\
 \rightarrow P_{\text{N}_2} &= \frac{n(\text{N}_2)RT_{\text{N}_2}}{V_{\text{N}_2}} = \frac{0,205 \cdot 0,0821 \cdot 293,15}{10} = 0,49 \text{ atm} \\
 n(\text{CO}_2) &= \frac{q_g(\text{CO}_2)}{PF(\text{CO}_2)} = \frac{20}{44} = 0,454 \text{ mol} \rightarrow \\
 \rightarrow P_{\text{CO}_2} &= \frac{n(\text{CO}_2)RT_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{0,454 \cdot 0,0821 \cdot 293,15}{10} = 1,09 \text{ atm} \\
 P_{\text{tot}} &= \frac{n_{\text{tot}}RT}{V} = \frac{(0,0892 + 0,205 + 0,454) \cdot 0,0821 \cdot 293,15}{10} = 1,80 \text{ atm} = \\
 &= 0,215 \text{ atm} + 0,49 \text{ atm} + 1,09 \text{ atm} = \sum_i P_i
 \end{aligned}$$

Esercizio 9.9

10 g di una miscela di carbonato di calcio e carbonato di alluminio viene fatta scaldare fino a raggiungere temperature elevate, alle quali avviene la calcinazione degli elementi, che forniscono anidride carbonica, ossido di calcio e ossido di alluminio. Sapendo che il volume occupato dall'anidride carbonica, alla temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 atm, è 2,723 l, determinare la composizione percentuale della miscela.

Soluzione:

$$\begin{aligned}
 t &= 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K} \\
 P &= 1 \text{ atm} \\
 x &= q_g(\text{CaCO}_3), y = q_g(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3) \Rightarrow x + y = 10 \\
 1 : \quad \text{CaCO}_3 &\longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{CaO} \\
 2 : \quad \text{Al}(\text{CO}_3)_3 &\longrightarrow 3 \text{CO}_2 \uparrow + \text{Al}_2\text{O}_3 \\
 n_{\text{CO}_2}^{\text{tot}} &= n_{\text{CO}_2}^1 + n_{\text{CO}_2}^2 = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 2,723}{0,0821 \cdot 298,15} = 0,11 \text{ mol} \\
 n_{\text{CO}_2}^1 &= n(\text{CaCO}_3) = \frac{q_g(\text{CaCO}_3)}{PF(\text{CaCO}_3)} = \frac{x}{100} \\
 n_{\text{CO}_2}^2 &= 3 \cdot n(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3) = \frac{q_g(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3)}{PF(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3)} = 3 \frac{y}{234} \\
 \begin{cases} x + y = 10 \\ \frac{x}{100} + 3 \frac{y}{234} = 0,11 \end{cases} &\rightarrow \begin{cases} x = 6,5 \text{ g} \\ y = 3,5 \text{ g} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x : 65\% \\ y : 35\% \end{cases}
 \end{aligned}$$

9.9 I colloidi

Capitolo 10

Elettrochimica

10.1 Reazioni chimiche che producono corrente elettrica

10.1.1 La pila

10.2 Reazioni chimiche provocate dalla corrente elettrica

10.2.1 L'elettrolisi

Capitolo 11

Cenni di chimica industriale

11.1 L'industria chimica

11.2 Gli impianti chimici

11.3 L'industria chimica inorganica

11.4 L'industria chimica organica

11.5 Le nuove tecnologie

Capitolo 12

Cenni di chimica ambientale

12.1 L'ambiente e i suoi equilibri

12.2 L'inquinamento dell'aria

12.3 L'inquinamento dell'acqua

12.4 Il problema dei rifiuti solidi

12.5 L'inquinamento del suolo

12.6 Lo sviluppo sostenibile

Capitolo 13

Cenni di chimica nucleare

13.1 La radioattività

13.2 La fusione nucleare

13.3 La fissione nucleare

Capitolo 14

Chimica organica

14.1 Gli alcani

14.2 Gli alcheni

14.3 Gli alchini

14.4 Gli idrocarburi aromatici

14.5 Gli alcoli

14.6 Gli eteri

14.7 I composti carbonilici

14.7.1 Le aldeidi

14.7.2 I chetoni

14.8 I composti carbossilici

14.9 Le ammine

14.10 I composti aromatici

14.11 I composti eterociclici

14.12 L'attività ottica dei composti organici

Capitolo 15

Biochimica

15.1 I carboidrati

15.2 I lipidi

15.3 Le proteine

15.4 Gli acidi nucleici

15.5 Vitamine e ormoni

15.6 Alcuni processi biochimici fondamentali

15.6.1 L'immagazzinamento dell'energia

15.6.2 La fotosintesi

15.6.3 L'ossidazione dei carboidrati e la respirazione

15.6.4 La sintesi proteica